



Spectroscopie vibrationnelle pour l'étude de systèmes moléculaires organiques

Marie Plazanet

► To cite this version:

Marie Plazanet. Spectroscopie vibrationnelle pour l'étude de systèmes moléculaires organiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Grenoble, 2010. tel-00985257

HAL Id: tel-00985257

<https://theses.hal.science/tel-00985257>

Submitted on 29 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Laboratoire de Spectrométrie Physique
140 avenue de la Physique, BP 87, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex

Université Joseph Fourier - Grenoble I

Mémoire en vue de l'obtention du Diplôme d'
Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Physique

présenté par :

Marie Plazanet

Chargée de Recherche

Spectroscopie vibrationnelle pour l'étude de systèmes
moléculaires organiques

Table des matières

Introduction	1
1 Méthodes et Outils	4
1.1 Techniques Optiques	4
1.1.1 Absorption Infra Rouge	6
1.1.2 Infra Rouge 2D	6
1.1.3 Diffusion Raman et Brillouin	7
1.2 Diffusion Inélastique de Neutrons et Inélastique X	8
1.2.1 Diffusion Inélastique de Neutrons (INS)	9
1.2.2 Diffusion Inélastique de Rayons-X (INX)	13
1.3 Méthodes Numériques	14
2 Cristaux Moléculaires	18
2.1 Tunneling de méthyle caractérisé par spectroscopie Raman	18
2.2 N-méthyl acétamide	20
2.3 Acide benzoïque	20
2.4 Kevlar	22
2.5 Metal-Organic Framework	24
3 Systèmes Désordonnés	26
3.1 Décaline : un verre fragile	26
3.2 Autoassemblage par liaisons hydrogène : solutions de α -cyclodextrine en 4-méthyl pyridine	29
3.3 Systèmes d'intérêt biologique	31
4 Perspectives	37
4.1 Processus dynamiques dans un gel physique	39
4.2 Outils	41
4.2.1 Caractérisation des dynamiques de systèmes multi-échelles	41
4.2.2 Relaxation vibrationnelle	45
Références	45

Introduction

Les atomes ne sont pas au repos dans la matière, mais vibrent constamment autour de leur position d'équilibre. Si N est le nombre d'atomes du système, les mouvements vibrationnels peuvent être décomposés selon une base de vecteurs propres d'un espace à $3N$ dimensions. Ces vecteurs propres sont communément appelés modes vibrationnels et l'espace à $3N$ dimensions est celui de la Surface d'Energie Potentielle (SEP) $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, dont la connaissance donnerait idéalement accès à toutes les propriétés du système.

Les amplitudes des modes de vibration augmentent avec l'abaissement de leur fréquence, variant typiquement de 10^{-2} Å pour l'étirement de la liaison C-H (300 cm^{-1} à plusieurs dixièmes d'Angström pour un mouvement de libration d'un groupement méthyle ($20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$). Des mouvements d'encore plus basse fréquence, liés à des déplacements encore plus grands, entreront dans la catégorie des changements conformationnels de la molécule, voire des réactions chimiques. Les modes vibrationnels sont couplés entre eux, à un degré plus ou moins fort, et l'excitation d'un mode peut fournir une source d'énergie se propageant dans le système.

La caractérisation des modes, fréquence, durée de vie, couplages... apporte une connaissance fondamentale sur les systèmes moléculaires et permet la caractérisation de la SEP (proche du minimum), qui est l'objet de la spectroscopie vibrationnelle.

La spectroscopie vibrationnelle est devenue un outil de caractérisation aujourd'hui indispensable dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la science des matériaux, l'astrophysique ou la biologie. En particulier, les techniques de micro-Raman ou d'absorption Infra Rouge ont trouvé un grand nombre d'applications pour la détection de composés aux bandes vibrationnelles caractéristiques : processus de chimie industrielle, caractérisation de l'état de dénaturation d'une protéine, analyse d'oeuvres d'art... Un grand nombre d'études sur des systèmes moléculaires divers, relativement simples, ont permis d'établir les fréquences de vibration caractéristiques de tous les groupements moléculaires courants : C-H, benzyl, liaisons hydrogène, groupements amides..., et de les identifier dans tous types de systèmes, aussi complexes que les protéines [1]. La mesure du spectre vibrationnel permet ainsi d'obtenir des informations simples sur la structure de molécules ou d'assemblages supramoléculaires, l'évolution du système pendant une transition de phase ou une réaction chimique, ou de quantifier la présence d'un composé particulier (et connu) dans un mélange.

La figure 1 illustre ces caractéristiques en regroupant les fréquences des groupements courants, mesurées par méthode optique (Infra Rouge et Raman). Il s'agit souvent des modes de fréquence supérieure à 500 cm^{-1} : par exemple les bandes amides I à 1500 cm^{-1} présents dans les protéines, les étirements O-H autour de 3500 cm^{-1} caractéristiques des liaisons hydrogènes... cependant, le spectre s'étend vers les basses fréquences jusqu'à quelques cm^{-1} . Les modes acoustiques, mesurés par IR ou Raman à très faible transfert de moment, apparaissent aux fréquences les plus basses, typiquement autour de quelques GHz (10^{-2}

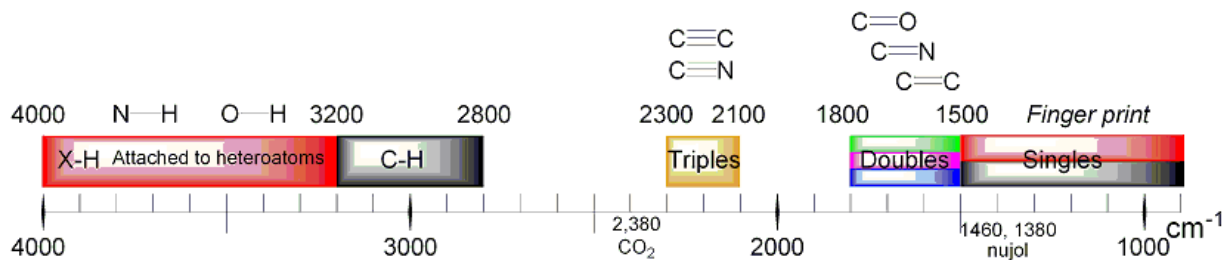


FIG. 1: Fréquences caractéristiques des principaux groupements rencontrés dans les systèmes moléculaires organiques.

cm^{-1}). Au delà de cette limite, les modes sont souvent suramortis, et on parle de modes diffusifs plutôt que vibrationnels. Cette limite n'est pas nette et par absence d'information, il est souvent difficile de classifier les modes de basse fréquence.

Des informations plus fines peuvent être extraites du spectre vibrationnel en analysant la largeur des bandes. La durée de vie d'un mode vibrationnel, liée à la cohérence de l'état vibrationnel par rapport à l'état fondamental, est typiquement de quelques picosecondes dans la matière condensée, équivalent à une largeur homogène de raie de quelques cm^{-1} . L'élargissement inhomogène apporte des informations sur l'environnement de la liaison impliquée dans le mode vibrationnel, permettant d'obtenir des informations sur l'arrangement ou le désordre présent dans le composé.

L'analyse des constantes de forces, extraites des fréquences de vibration fondamentale et des ordres supérieurs, permet de déterminer les caractéristiques des potentiels d'interaction, comme leur profondeur, largeur et anharmonicité. Il s'agit d'une mesure quantitative des interactions inter ou intra moléculaires, nécessaire à la modélisation de la matière. Les données de spectroscopie vibrationnelle permettent ainsi des tests importants des modèles théoriques de la Surface d'Energie Potentielle d'un système. Le couplage entre modes vibrationnels de fréquence supérieure à 500 cm^{-1} peut être aussi mesuré par des méthodes Infra Rouge multidimensionnelles [4], développées depuis une dizaine d'années et permettant d'avoir accès à de telles informations sans modèle *a priori*.

Enfin, en utilisant des techniques donnant accès aux grands transferts de moment telles que la diffusion inélastique de neutrons ou rayons-X, il devient possible de mesurer la dispersion des modes vibrationnels. Les modes optiques, dans les systèmes moléculaires organiques, sont généralement localisés et donc très peu dispersifs, mais cette approximation n'est pas toujours vraie. Les modes acoustiques, eux, sont délocalisés par définition. Leur fréquence augmente avec la distance sur laquelle ils sont sondés (transfert de moment). Aux hautes fréquences (meV-THz) ou courtes distances ($\text{nm}^{-1} - \text{\AA}^{-1}$), ces modes tels qu'ils sont sondés par les rayonnements X ou neutrons de courtes longueurs d'ondes, révèlent les modes collectifs du système. Leur caractérisation permet ainsi d'obtenir des informations sur la délocalisation des vibrations et les interactions intermoléculaires, la coopérativité du

système et la façon dont se propage l'énergie vibrationnelle. Ce sont ces questions qui font de la spectroscopie vibrationnelle un domaine de recherche toujours actif. Nous reviendrons sur ces dernières considérations dans les perspectives.

Les sections suivantes du manuscrit sont dédiées à la spectroscopie vibrationnelle dans les systèmes moléculaires ou supramoléculaires organiques en phase condensée. Les exemples présentés sont choisis principalement parmi les travaux que j'ai effectués moi-même ou en collaboration, et justifient la sélection des thèmes abordés. Nous verrons tout d'abord quelles sont les techniques expérimentales et numériques adéquates pour ces études. Deux chapitres sont consacrés à des exemples, un sur les cristaux moléculaires, et un autre sur les systèmes désordonnés : verres, liquides complexes et les protéines, cette dernière partie étant plus bibliographique. Enfin, nous discuterons les perspectives.

Unités

Selon les communautés ou les techniques expérimentales, les unités utilisées sont le cm^{-1} , le meV ou le THz . Les correspondances sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 1 \text{ } cm^{-1} &= 0.124 \text{ } meV &= 0.03 \text{ } THz \\ 1 \text{ } meV &= 8.066 \text{ } cm^{-1} &= 0.24 \text{ } THz \\ 1 \text{ } THz &= 33.3 \text{ } cm^{-1} &= 4.13 \text{ } meV \end{aligned}$$

La longueur d'onde d'un rayonnement est, elle, exprimée en microns ou en Angströms. Pour le rayonnement électromagnétique, nous avons les correspondances suivantes :

$$\begin{aligned} 10 \text{ } \mu m \text{ (IR)} &\Rightarrow 1000 \text{ } cm^{-1} &= 124 \text{ } meV \\ 500 \text{ } nm \text{ (vis)} &\Rightarrow 20000 \text{ } cm^{-1} &= 2.48 \text{ } eV \\ 1 \text{ } \text{\AA} \text{ (X)} &\Rightarrow 10^8 \text{ } cm^{-1} &= 12.4 \text{ } keV \end{aligned}$$

Chapitre 1

Méthodes et Outils

Expérimentalement, les modes propres de vibration, qui ont une énergie située entre $\sim 10^{-2}$ et 4000 cm^{-1} , sont accessibles par des techniques de diffusion du rayonnement, dont la longueur d'onde détermine la gamme de transfert de moment (Q) accessible : l'absorption de rayonnement Infra Rouge ou la diffusion inélastique de la lumière donnera accès à des faibles Q ; la diffusion inélastique de photons X ou de neutrons permet de mesurer les vibrations aux grands Q . La technique adoptée sera choisie en fonction du type de matériau et de l'information recherchée. Un exemple de différentes techniques utilisées pour mesurer le spectre vibrationnel du cristal d'acide benzoïque est présenté sur la figure 1.1.

1.1 Techniques Optiques

Les techniques optiques, ayant recours à des photons de longueur d'onde λ variant de 20 à 1 microns (absorption IR), ou de 0.8 à 0.2 microns (diffusion Raman), sondent la matière sur des distances grandes devant les distances interatomiques, ou encore à des transferts de moment de l'ordre de 10^{-4} Å^{-1} . Elles ont cependant l'avantage de présenter la meilleure résolution expérimentale disponible, souvent meilleure que la largeur homogène des raies vibrationnelles.

Du fait des longueurs d'onde du rayonnement utilisées dans les techniques optiques, bien plus grandes que les distances intermoléculaires, le champ électromagnétique est spatialement constant à l'échelle de la molécule. Le formalisme décrivant l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique visible ou IR est ainsi basé sur l'approximation dipolaire, et s'exprime en termes de dipole moléculaire et polarisabilité. Il en découle un certain nombre de règles de sélection sur les transitions observables. Elles ne seront pas discutées en détail dans ce travail, seul le cas le plus simple du système centrosymétrique sera mentionné. Ces règles de sélection sont très bien vérifiées sur des petites molécules, mais beaucoup moins applicables sur des molécules complexes ou des protéines. Une de-

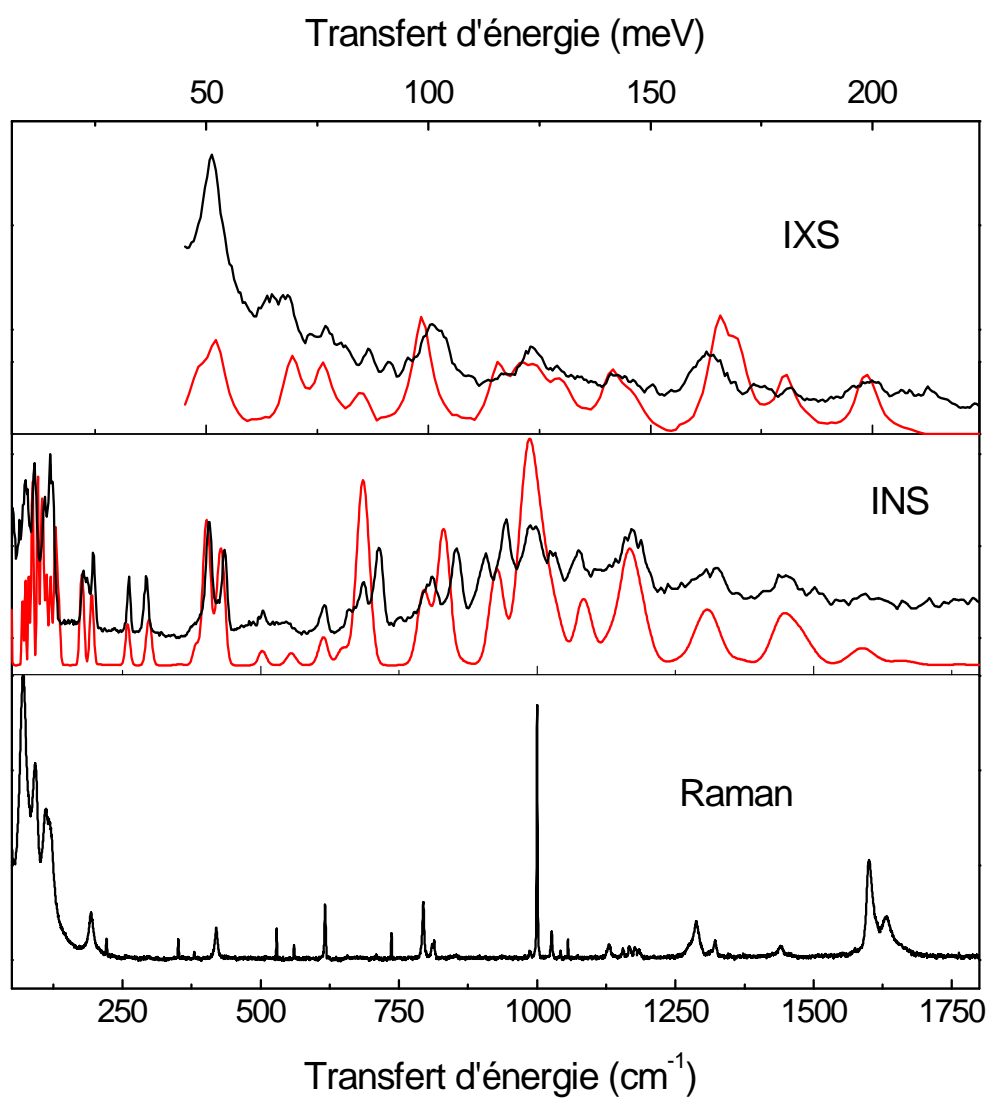


FIG. 1.1: Spectres vibrationnels de l'acide benzoïque : en bas, mesuré par diffusion Raman sur monocristal à 300K ; au centre, mesuré par INS sur poudre (TOSCA- ISIS), à 10K ; en haut, mesuré par diffusion IXS (ID28- ESRF), à 300K sur monocristal. Les spectres INS et IXS sont comparés avec leurs homologues simulés par DFT. *D'après Plazanet et. al [21, 19].*

scription détaillée peut être trouvée dans divers documents ([2, 3]).

1.1.1 Absorption Infra Rouge

L'absorption IR est proportionnelle à la variation de moment dipolaire μ le long de la coordonnée vibrationnelle : $I \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2$. Par conséquent, les vibrations symétriques qui ne présentent pas de variation du moment dipolaire ne sont pas actives en IR. On peut aussi montrer que le spectre en fréquence est proportionnel à la Transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle du moment dipolaire : $I \sim T.F. \langle M(t) \cdot M(0) \rangle$.

La spectroscopie d'absorption IR s'effectue soit par interférométrie et Transformée de Fourier (FT-IR), soit directement par mesure de transmission. Deux problèmes la rendent difficile en dessous de 500 cm^{-1} : la difficulté d'obtenir des sources lasers, et la faible efficacité des détecteurs fonctionnant dans cette gamme d'énergie. De plus, les forces d'oscillateurs peuvent être élevées et obligent à utiliser des épaisseurs d'échantillons très fines (quelques μm).

Un contournement de certaines de ces difficultés est de mesurer la région des harmoniques : fréquences plus hautes, sections efficaces d'absorption beaucoup plus faibles. Par exemple, la région de 6000 cm^{-1} ($1.6 \mu\text{m}$) dans laquelle est situé le premier harmonique de l'étirement X-H (où X est un atome de C, N, O...) est facilement accessible sur un spectromètre UV/vis/proche IR commercial.

1.1.2 Infra Rouge 2D

Les spectroscopies optiques multidimensionnelles ultra-rapides ont désormais atteint le domaine de l'Infra-Rouge, ouvrant la possibilité de faire de la spectroscopie cohérente dans le domaine vibrationnel avec une résolution sub-picosecondes [4]. Seule une description grossière de l'IR-2D est donnée ici.

Sur la figure 1.2 est représenté schématiquement un signal obtenu par spectroscopie Infra-Rouge bidimensionnelle. Trois effets sont la cause du signal observé : le blanchiment, l'émission stimulée et l'absorption par l'état excité. Les deux premiers provoquent une diminution de l'absorbance du système (et sont représentés en rouge), alors que le troisième apparaît comme une augmentation de l'absorbance. L'anharmonicité du potentiel se mesure directement par la distance au centre des pics bleu et rouge, la largeur homogène par la largeur du pic le long de l'anti-diagonale, et la largeur inhomogène le long de la diagonale. Le couplage entre modes donne lieu aux pics croisés hors diagonale. Les informations sur l'anharmonicité et les pics croisés peuvent ainsi être extraites sans modèle *a priori*.

L'évolution temporelle de toutes ces informations peut être suivie pendant toute la durée de la relaxation vibrationnelle, en variant les délais entre les impulsions lumineuses.

En pratique, une impulsion femtoseconde centrée sur 800 nm est convertie, par amplifica-

tion paramétrique optique (OPA) dans des cristaux non linéaires, en impulsions courtes dans le domaine de l'Infra Rouge moyen. La configuration la plus générale (à tous les mélanges à 4 ondes en général) est du type écho de photon avec détection hétérodyne, qui mesure les spectres dans le domaine temporel et nécessite la Transformée de Fourier des données. Une configuration plus simple à mettre en oeuvre est celle du *hole burning*, qui est un cas particulier de la configuration précédente où les vecteurs d'onde sont dégénérés deux à deux, et qui permet une mesure directement dans le domaine des fréquences (mais limite la résolution temporelle). Les deux schémas de montage sont illustrés sur la figure 1.2. Une troisième version, intermédiaire, utilise le façonnage d'impulsions (pulse shaping) et s'affranchit de problèmes techniques rencontrés dans la configuration écho de photon tout en gardant sa résolution temporelle [5].

Les informations apportées par cette méthode sont donc uniques. Elles permettent de remonter à des éléments structuraux, puisque les fréquences vibrationnelles sont influencées par la conformation moléculaire, ses fluctuations et son environnement. Il s'agit aussi d'un outil puissant pour comprendre le couplage entre différents modes et la relaxation vibrationnelle, par l'intermédiaire de la mesure, en fonction du temps, des anharmonicités croisées.

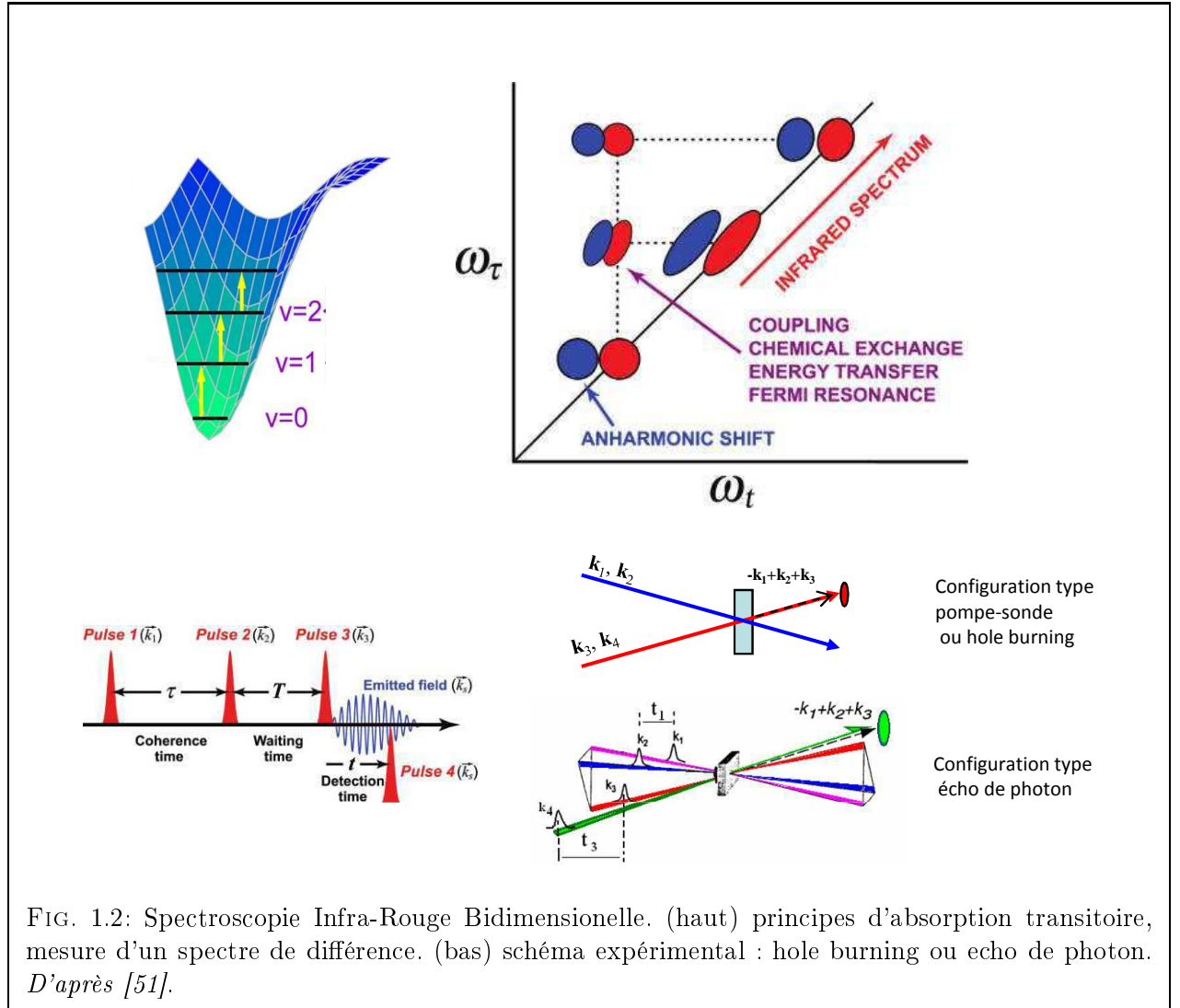
Cependant, la génération de basses fréquences est actuellement limitée à $\sim 20 \mu\text{m}$ (500 cm^{-1}), en pratiquant la différence de fréquence de signaux dans l'Infra Rouge moyen. Les fréquences plus basses doivent être obtenues par différentes méthodes (génération de signaux THz), un autre domaine en pleine expansion [6].

1.1.3 Diffusion Raman et Brillouin

La diffusion Raman désigne le processus de diffusion inélastique de la lumière par la matière. Le photon est diffusé grâce à un changement de polarisabilité α le long de la coordonnée vibrationnelle. L'intensité sera proportionnelle à la dérivée de la densité électronique le long de la coordonnée vibrationnelle : $I \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2$, ce qui implique que le mode doit être symétrique pour que l'intensité soit non nulle. Dans le cas le plus simple ou le système possède un centre d'inversion, les modes symétriques sont donc actifs en Raman, alors que les modes antisymétriques ne le sont pas. Le spectre obtenu est ainsi complémentaire à celui issu de l'absorption IR.

L'intensité diffusée à la fréquence inélastique est faible (de l'ordre de $1 : 10^7$), et un très bon spectromètre (double passage...) est nécessaire à l'élimination de la diffusion élastique. Cependant, il est possible de mesurer des transferts d'énergie de quelques cm^{-1} à 4000 cm^{-1} sans problème d'épaisseur d'échantillon ni de détection.

Le transfert de moment est plus grand que celui accessible en IR, mais reste petit par rapport à la gamme de Q sur laquelle les modes vibrationnels dits optiques présentent



une dispersion : ils sont sondés à $Q \sim 0$. La fréquence des modes acoustiques, par contre, varie linéairement avec Q dans cette gamme. La diffusion inélastique de la lumière sur les modes acoustiques, ou diffusion Brillouin, sera donc sensible à l'angle de diffusion à travers la relation $Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\Theta)$ où n est l'indice du matériau, λ est la longueur d'onde de la lumière et Θ l'angle de diffusion. Les modes acoustiques ont, à ces transferts de moment, des fréquences plus basses que les modes optiques et leur mesure requiert une très haute résolution en énergie ($< cm^{-1}$, $\sim GHz$).

1.2 Diffusion Inélastique de Neutrons et Inélastique X

L'utilisation de rayonnement de courte longueur d'onde, de l'ordre de l'Angström, permet de sonder la matière à l'échelle atomique. En effet, les transferts de moment sont de

l'ordre de $2\pi/Q \sim qq \text{ \AA}$, directement comparables aux longueurs de liaisons et aux distances interatomiques, c'est à dire les longueurs sur laquelle la dispersion des modes vibrationnels apparait.

L'utilisation de la diffusion inélastique de neutrons ou de rayons X présente des avantages pour les milieux non transparents à la lumière visible ou IR. Elle permet aussi de distribuer différemment l'intensité sur le spectre, car les sections efficaces de diffusion des atomes composant l'échantillon sont différentes pour chacune des techniques.

La diffusion de neutrons provient de l'interaction entre le neutron et le noyau atomique. La diffusion des rayons-X provient de l'interaction du photon avec le nuage électronique de l'atome : sa longueur d'onde étant beaucoup plus petite que la molécule, le photon ne sera pas sensible à la valeur moyenne de la polarisabilité de la molécule, et le formalisme décrivant l'interaction rayons-X matière est analogue à celui utilisé par la neutronique, et non à celui de l'optique. La diffusion des neutrons et des rayons-X n'est donc pas dépendante des règles de sélection.

1.2.1 Diffusion Inélastique de Neutrons (INS)

L'interaction entre les neutrons et la matière est ponctuelle car les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques, et la section efficace différentielle de diffusion $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)$ peut être exprimée en terme de fonction d'autocorrélation de l'opérateur densité atomique [7] :

$$S(Q, \omega) \sim \text{double}(T.F.) \{ \langle \mathbf{r}_i(t=0) \cdot \mathbf{r}'_j(t=t') \rangle \}$$

L'interaction est de plus sensible à l'état de spin de l'atome, et la longueur de diffusion va dépendre d'une part de l'isotope considéré, d'autre part de son état de spin nucléaire. La longueur de diffusion, pour un même élément de l'échantillon, varie donc d'un atome à l'autre. Tenant compte de ces paramètres, on définit pour chaque élément une longueur de diffusion moyenne identique pour chaque noyau, et une longueur de diffusion égale à l'écart à la moyenne, qui varie d'un noyau à l'autre. La longueur de diffusion moyenne donne lieu à la diffusion dite *cohérente* (diffraction, modes vibrationnels collectifs) alors que les variations de longueur de diffusion donnent lieu à la diffusion *incohérente* provenant d'un atome unique (self-diffusion). La diffusion incohérente est propre à la diffusion de neutrons et permet de sonder rigoureusement la diffusion liée à un mouvement atomique individuel. Les sections efficaces varient fortement d'un atome à l'autre, ainsi que pour un même atome, entre cohérente et incohérente. L'exemple le plus notable est celui de l'hydrogène : $\sigma_{coh} = 1.76$ et $\sigma_{incoh} = 80.26$ barn. En pratique, la diffusion par un échantillon de matière organique produit essentiellement une diffusion incohérente de l'hydrogène, à moins d'utiliser des composés deutériés.

La résolution obtenue sur les instruments de diffusion de neutrons est beaucoup moins élevée qu'en optique. Elle est, au mieux, de l'ordre du % du transfert d'énergie : bonne aux

basses fréquences, très mauvaise aux hautes fréquences. De plus, le facteur de Debye-Waller $W(Q)$

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\rangle\right) = \exp(-W(\mathbf{Q}))$$

lié à l'agitation thermique des atomes $\langle u^2 \rangle$, atténue fortement l'intensité aux grands Q et donc aux grands transferts d'énergie. La région $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ est ainsi quasiment inaccessible en diffusion de neutrons (ou mène à des interprétations erronées, voir par exemple la référence [16]).

D'autre part, la particularité de la diffusion inélastique de neutrons est que le transfert de moment est lié au transfert d'énergie par la relation suivante :

$$Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \left(2E_i - \Delta E - 2\sqrt{E_i^2 - E_i \Delta E} \cdot \cos(2\Theta) \right)$$

Cette relation montre qu'il n'est pas possible d'accéder à toutes les valeurs de ΔE pour une valeur de Q donnée. Cet effet est désigné par le terme de limite cinématique, illustrée sur la figure 1.3.

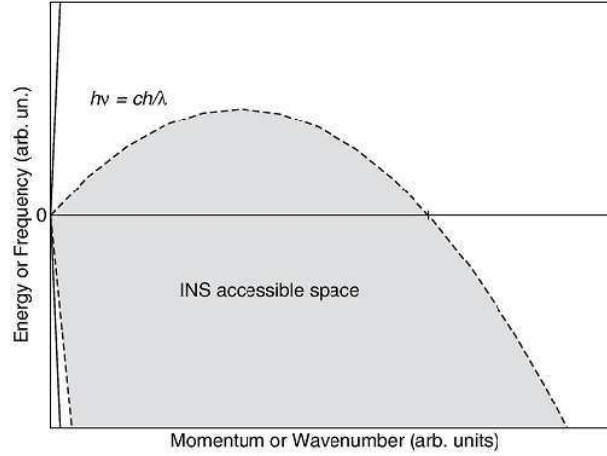


FIG. 1.3: Limite cinématique pour la diffusion des neutrons et des rayons X. Pour raisons de clarté, les pentes ne sont pas à l'échelle (la dispersion de la lumière semblerait verticale). D'après [8].

Un avantage de l'interaction neutron-matière est la simplicité de sa modélisation. Pas besoin de calculer la densité électronique de chaque niveau vibrationnel, la trajectoire du noyau suffit. A partir d'un calcul de modes normaux du système, il est donc possible de calculer, de manière fiable, le spectre de diffusion de neutrons. A titre d'exemple, on peut regarder sur la figure 1.1 l'accord entre le spectre calculé et mesuré par INS du cristal d'acide benzoïque : très bon en dessous de 500 et au dessus de 1000 cm^{-1} , seule la région intermédiaire, marquée par la déformation hors-plan de la liaison hydrogène, est en désac-

cord entre les deux spectres. Ceci est dû à la sous-estimation des forces de dispersion dans la méthode de calcul.

Diffusion par un phonon

Grâce à la gamme de vecteurs d'onde accessibles par diffusion de neutrons, il est possible de mesurer la diffusion par les phonons du système sur des gammes de Q allant jusqu'en bord de zone de Brillouin, et donc la densité d'états.

La section efficace de diffusion cohérente par un oscillateur harmonique s'écrit simplement en fonction de la section efficace de diffusion cohérente σ_c , du vecteur d'onde Q et des vecteurs d'onde du neutron incident k et diffusé k' , du vecteur de polarisation du mode propre de vibration $\mathbf{e}_j(\mathbf{Q})$ et de sa fréquence ω_j , du facteur de Debye-Waller $W(Q)$ [9] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh}^{+1} \sim \frac{N\sigma_c}{8\pi M} \frac{\hbar k'}{k} \exp(-2W(\mathbf{Q})) \sum_j \delta(\hbar\omega + \hbar\omega_j(\mathbf{Q})) \frac{n_j(\mathbf{Q})}{\omega_j(\mathbf{Q})} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{Q})|^2$$

L'équation ci-dessus correspond au cas de la création d'un phonon ou diffusion Stokes. L'intensité de la diffusion anti-Stokes, ou annihilation de phonon, s'obtient en remplaçant le terme $n_j(\mathbf{Q})$ par $n_j(\mathbf{Q}) + 1$.

Il faut noter que pour un système multicomposantes, la sommation fait intervenir les longueurs de diffusion et non les sections efficaces :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh}^{+1} \sim \sum_{b_i, b_j} b_i b_j \dots$$

et l'intensité résulte d'interférences entre les contributions des différentes espèces.

Dans le cas de la diffusion incohérente (mono ou multi composantes), la section efficace de diffusion s'écrit de la même manière pour l'annihilation ou la création de phonon en faisant intervenir la section efficace de diffusion incohérente σ_i :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{incoh} \sim \frac{N\sigma_i}{8\pi M} \frac{k'}{k} Q^2 \exp(-2W(\mathbf{Q})) \frac{Z(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1)$$

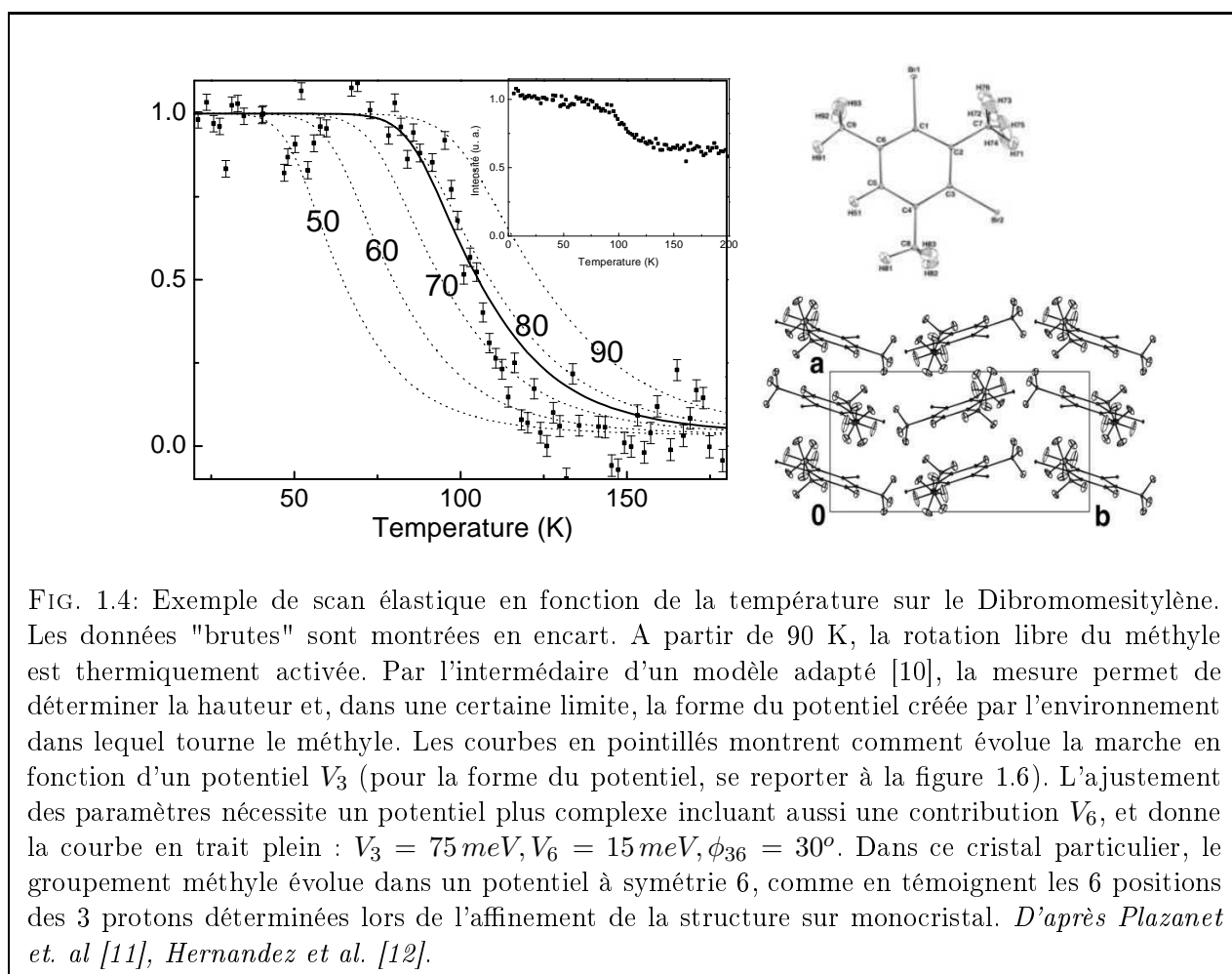
et est directement proportionnelle à la densité d'états $Z(\omega)$.

Intensité élastique et facteur de Debye-Waller

Des informations sur la densité d'états peuvent être obtenues indirectement par la technique dite du T-scan (ou scan élastique). Il s'agit de mesurer l'intensité diffusée dans une fenêtre centrée sur le pic élastique, d'une largeur égale à la résolution instrumentale, en pratique de $1 \mu\text{eV}$ à quelques centaines de μeV . Ainsi, tous les mouvements dont la fréquence est plus rapide que la largeur de la fenêtre ne contribuent pas à l'intensité élastique. Seuls les

atomes immobiles sur l'échelle de temps comprise à l'intérieur de la fenêtre contribuent à l'intensité. En enregistrant l'intensité élastique en fonction de la température (ou tout autre paramètre), la perte (gain) d'intensité indique le degel (gel) de degrés de liberté dont la fréquence est plus rapide (lente) que la largeur en fréquence de la fenêtre.

Dans un système simple, la technique permet ainsi d'isoler un mouvement particulier (non vibrationnel mais du type rotation, flip-flop...). Un exemple est donné sur la figure 1.4, où la brusque variation d'intensité est liée au dégel de la rotation libre du groupement méthyl central de la molécule de Dibromomesitylène en phase cristalline.



Dans un solide, l'intensité élastique est proportionnelle au facteur de Debye-Waller. De manière générale, il rend compte de l'agitation thermique des atomes autour de leur position d'équilibre. Pour des mouvements d'atomes placés dans une maille à symétrie

cubique, s'effectuant dans un potentiel harmonique, on obtient l'expression :

$$W(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar Q^2}{4M} \int_0^{\omega_{max}} d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\beta\right) W(\mathbf{Q}) = \frac{1}{6}Q^2 \langle \mathbf{u}^2 \rangle$$

Ce résultat est une bonne approximation même pour des systèmes non cubiques. Il est clair que le facteur de Debye-Waller, auquel est directement proportionnelle l'intensité élastique, dépend du spectre vibrationnel. On peut cependant montrer qu'il dépend essentiellement du seul paramètre $\overline{\omega^{-2}}$, et varie linéairement avec la température. L'anharmonicité vibrationnelle induira donc un changement dans le comportement du facteur de Debye Waller en fonction de la température.

La mesure des variations relatives du déplacement carré moyen de l'ensemble des atomes $\langle u^2 \rangle$ est fréquemment utilisée dans les systèmes désordonnés (verres, polymères, protéines...) dans lesquels il est difficile d'obtenir des informations détaillées même par les techniques les plus sophistiquées. La variation du $\langle u^2 \rangle$ est linéaire à basse température, et l'activation thermique de mouvements anharmoniques induit une rupture de pente dans le comportement de $\langle u^2 \rangle$ en fonction de la température. Un exemple de T-scan mesuré sur le liquide vitrifiant Décaline est donné sur la figure 1.5.

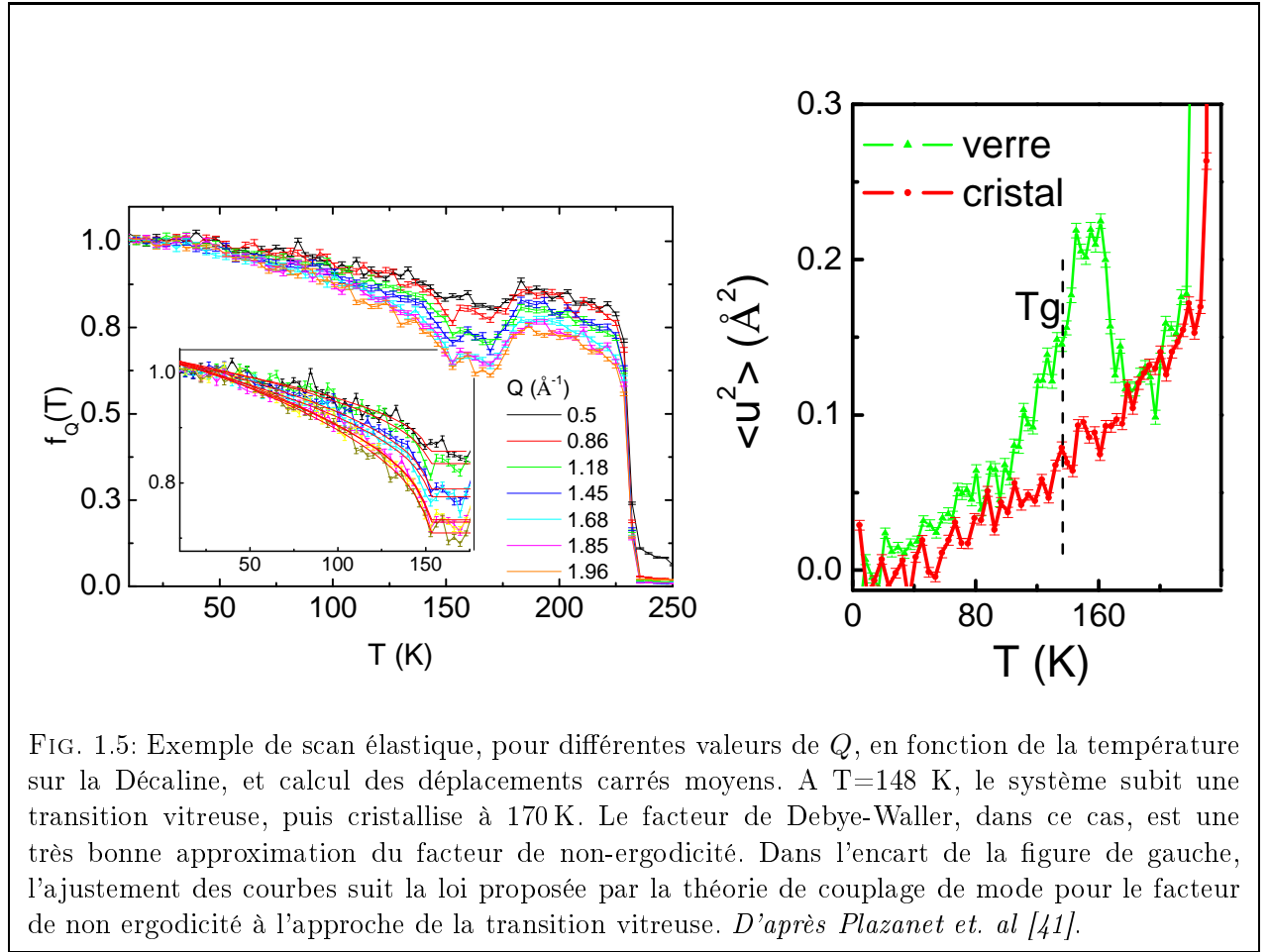
1.2.2 Diffusion Inélastique de Rayons-X (INX)

La diffusion inélastique des rayons X est similaire à la diffusion cohérente inélastique des neutrons, avec des sections efficaces de diffusion différentes.

Expérimentalement, les rayons-X ayant une énergie incidente de l'ordre de 10 keV, et les transferts d'énergie à résoudre étant de quelques meV, le faisceau incident doit avoir une monochromaticité $\Delta E/E$ meilleure que 10^{-7} . Cet exploit technique est obtenu par rétro-diffraction de Bragg sur un cristal de Si(111), dont la température est contrôlée à 10^{-3} degré. Le scan en température du monochromateur permet de varier l'énergie incidente pour le scan en énergie. La résolution est de l'ordre de quelques meV, et quasi-constante en fonction du transfert d'énergie.

L'avantage des rayons X sur les neutrons est qu'il n'y a pas de limite cinématique, c'est à dire que tous les transferts d'énergie sont accessibles à chaque valeur du transfert de moment. On peut ainsi avoir accès à des grands transferts d'énergie pour des petits transferts de moment, ce qui n'est pas le cas de la diffusion neutronique (revoir figure 1.3).

Les intensités de diffusion des rayons X peuvent être calculées de la même manière que celles des neutrons, en utilisant les sections efficaces adéquates. Un exemple de spectre de diffusion inélastique dans un système organique, mesuré en 2005 sur la ligne ID28 à l'ESRF est présenté sur la figure 1.1. Il faut signaler que les progrès de la ligne permettent aujourd'hui d'obtenir une bien meilleure statistique.



1.3 Méthodes Numériques

Les modes vibrationnels d'un système moléculaire peuvent être évalués à l'aide de méthodes numériques. La dynamique moléculaire peut être simulée, grosso modo, par deux types de techniques : champ de force classique basé sur des mesures empiriques des forces, ou méthode *ab-initio*. Le choix de la méthode de calcul dépend de la précision que l'on souhaite obtenir, du type de système etc. Quelle que soit la méthode numérique, deux voies conduisent à la détermination du spectre vibrationnel : le calcul des modes normaux, ou la Transformée de Fourier d'une trajectoire moléculaire de quelques picosecondes.

Le calcul de modes normaux passe par la diagonalisation de la matrice de Hessian F (constantes de forces à 2 atomes i et j), multipliée par l'inverse de la matrice des masses (matrice dynamique D). Ceci permet d'obtenir à la fois les fréquences et les vecteurs de déplacement (coordonnées de vibration). Cette méthode nécessite une optimisation de géométrie du système avant le calcul des constantes de force, et même, dans certains cas, au calcul de modes négatifs si le système n'est pas dans un minimum pour chaque degré de liberté.

Dans un système périodique, les matrices F et D peuvent être calculées pour différents vecteurs d'onde :

$$F_{i\alpha j\beta}(\mathbf{k}) = \sum_R \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \exp(i\mathbf{k}(r_{ij} + R))$$

$$D_{i\alpha j\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} F_{i\alpha j\beta}(\mathbf{k})$$

La diagonalisation de la matrice dynamique pour différents vecteurs d'onde permet d'obtenir la densité d'états ou la dispersion d'un mode particulier. Pour suivre la dispersion d'un mode sur une certaine gamme de vecteurs d'onde, il faut que la portée des interactions soit calculée sur la distance de l'espace réel correspondante. Le vecteur d'onde le plus petit sera égal à $2\pi/a$ où a est le paramètre de maille. La détermination de la dispersion à petit Q nécessite donc l'usage de larges mailles.

Cependant, pour un système de large taille, il n'est pas concevable d'analyser un à un les modes vibrationnels. Il est préférable, par exemple, de projeter les vecteurs de déplacement sur un axe particulier, ou d'analyser le caractère collectif du mouvement. Une telle approche a été proposée récemment pour l'analyse des modes vibrationnels du collagène [13].

Pour des systèmes simples, le calcul des modes normaux par méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) fournit des informations très fiables à des fréquences supérieures à celles des modes externes, permettant quasiment d'éviter la mesure spectroscopique. Le calcul par DFT des modes externes sont nettement moins bons, du fait de la sensibilité des modes vibrationnels aux interactions intermoléculaires. Ces interactions sont en effet très mal reproduites par la méthode. Un bon champ de forces apporte une meilleure description de la dynamique dans cette gamme de fréquences.

Une « recette » pour améliorer le calcul consiste à appliquer une pression extérieure pour maintenir les molécules à des distances suffisamment courtes les unes des autres. Ceci peut être effectué (et justifié) en maintenant les paramètres de maille à leurs valeurs expérimentales, et en n'optimisant que les positions atomiques. Afin de tester la validité de cette recette, Marcus Neumann l'a utilisée pour calculer l'éclatement tunnel des niveaux rotationnels d'un groupement méthyle inséré dans un cristal moléculaire. En effet, le groupement méthyle évolue par définition dans un potentiel à symétrie C_3 ou plus haute (3 protons indiscernables). Ses niveaux d'énergie librationnels sont déterminés par la hauteur et la forme de ce potentiel. Le premier niveau est nommé éclatement tunnel, et est exponentiellement proportionnel à l'amplitude de la barrière de rotation du méthyle. Sa prédiction à un facteur 2 près indique une erreur de 10% dans le calcul de la barrière de rotation. Ce calcul permet un test du calcul de la SEP complémentaire à celui des modes vibrationnels, puisque ce dernier relate uniquement la courbure de la SEP proche du minimum. Plus de détails sur la rotation du méthyle et les résultats du calcul sont présentés sur la figure 1.6. M. Neumann en 1998 a testé plusieurs méthodes de calcul, et a montré que les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) donnent les meilleurs résultats.

Il est évidemment possible de calculer, par cette même méthode, le spectre vibrationnel et le comparer avec des mesures de INS : un très bon accord visuel entre calcul et expérience indique la fiabilité du calcul des fréquences et vecteurs de déplacement. Ceci est une méthode, sans ajustement de paramètre, pour attribuer des modes de vibrations, dont plusieurs exemples seront donnés dans le chapitre suivant. La complémentarité entre expérience et simulation permet ainsi une caractérisation fiable de la dynamique vibrationnelle, apportant des informations sur la SEP.

En simulant la dynamique moléculaire et en calculant la fonction d'autocorrélation des vitesses, on obtient les fréquences de vibration, mais pas les vecteurs de déplacement. La technique ne permet donc pas d'identifier un mode particulier dans le spectre. Elle permet cependant d'éviter les modes négatifs, par définition. Elle est aussi mieux adaptée à un système désordonné, comme un liquide, pour lequel il est difficile de définir une maille périodique.

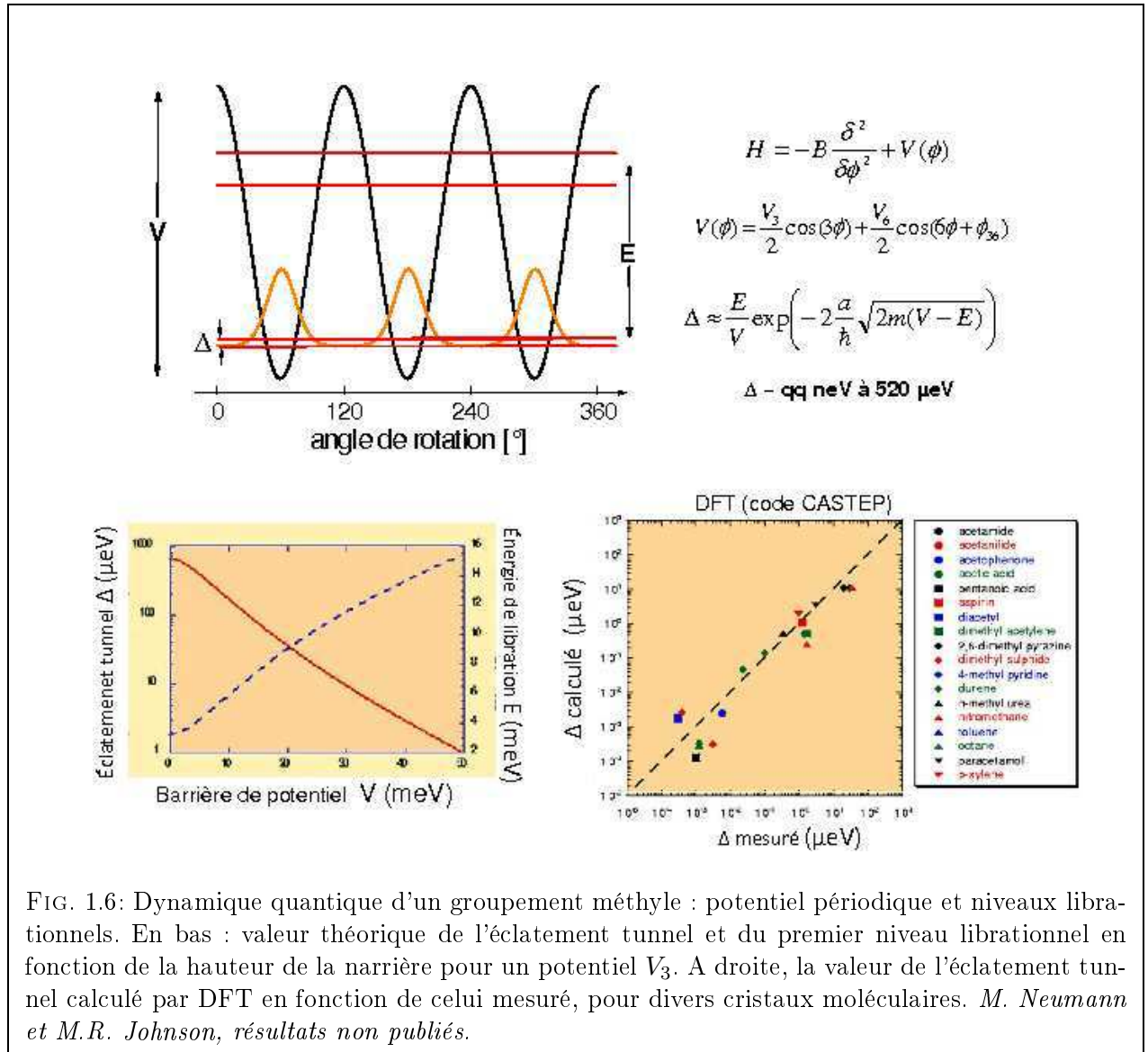


FIG. 1.6: Dynamique quantique d'un groupement méthyle : potentiel périodique et niveaux librationnels. En bas : valeur théorique de l'éclatement tunnel et du premier niveau librationnel en fonction de la hauteur de la barrière pour un potentiel V_3 . A droite, la valeur de l'éclatement tunnel calculé par DFT en fonction de celui mesuré, pour divers cristaux moléculaires. *M. Neumann et M.R. Johnson, résultats non publiés.*

Chapitre 2

Cristaux Moléculaires

Les cristaux moléculaires organiques sont formés de molécules dont la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals, et éventuellement des liaisons hydrogènes. De tels cristaux se trouvent par exemple dans le sucre, la glace... et servent aussi de systèmes modèles à la matière molle organique (protéines, liquides, polymères...). Grâce à leur maille de petites dimensions et leur périodicité, il est possible de déterminer la structure par diffraction et d'utiliser des codes de simulations aux conditions aux limites périodiques pour modéliser leurs interactions. Ceci permet des études quantitatives des interactions intra/intermoléculaires, dans des matériaux aux éléments et interactions similaires à ceux des systèmes organiques complexes.

Leurs dynamiques vibrationnelles sont relativement bien connues et caractérisées, et peuvent désormais être simulées numériquement de façon très fiables. À partir du calcul des fréquences et vecteurs de déplacement, il est possible de calculer le spectre vibrationnel et le comparer avec des mesures de INS. Ceci est une méthode, sans ajustement de paramètre, pour attribuer des modes de vibrations. La complémentarité entre expérience et simulation permet ainsi une exploitation approfondie du spectre vibrationnel.

2.1 Tunneling de méthyle caractérisé par spectroscopie Raman

Dans le but de caractériser la Surface d'Énergie Potentielle, de nombreuses études sur la spectroscopie de tunneling ont été effectuées dans les cristaux moléculaires [14]. Par rapport à la spectroscopie vibrationnelle, elle a l'avantage de sonder la SEP hors de son minimum. Le travail expérimental consistait à mesurer les niveaux d'énergie de libration du méthyle, afin de remonter au potentiel. À cause du passage possible de la barrière de rotation par effet tunnel, la dégénérescence de spin sur les niveaux librationnels est levée et l'éclatement dit *éclatement tunnel* varie avec le niveau librationnel. Dans l'état fonda-

mental, la diffusion neutronique ou la RMN sont les deux techniques permettant la mesure de l'éclatement tunnel. Dans les niveaux vibrationnels excités, la résolution disponible en INS est trop faible. Nous avons ainsi utilisé la spectroscopie Raman [15]. Comme chaque niveau d'un doublet "tunnel" a un état de spin différent (A et E), les transitions induites par diffusion d'un photon ont lieu entre états de spin similaires. Ainsi, la première libration du groupement méthyle donne lieu à deux raies dans le spectre Raman : A-A et E-E. Si l'éclatement tunnel de l'état fondamental est assez large (de l'ordre de quelques centaines de μeV), il est possible de dépeupler, à 4.2K, le niveau supérieur de l'état fondamental. A cause de la conversion de spin nécessaire pour passer de l'état supérieur (E) à l'état inférieur (A), le dépeuplement s'effectue lentement au cours du temps, après une trempe de 20 à 4.2 K. On peut ainsi observer des variations d'intensité entre les raies : diminution de l'intensité de la raie E-E au profit de la raie A-A. Le schéma des niveaux librationnels et les spectres Raman sont présentés sur la figure 2.1.

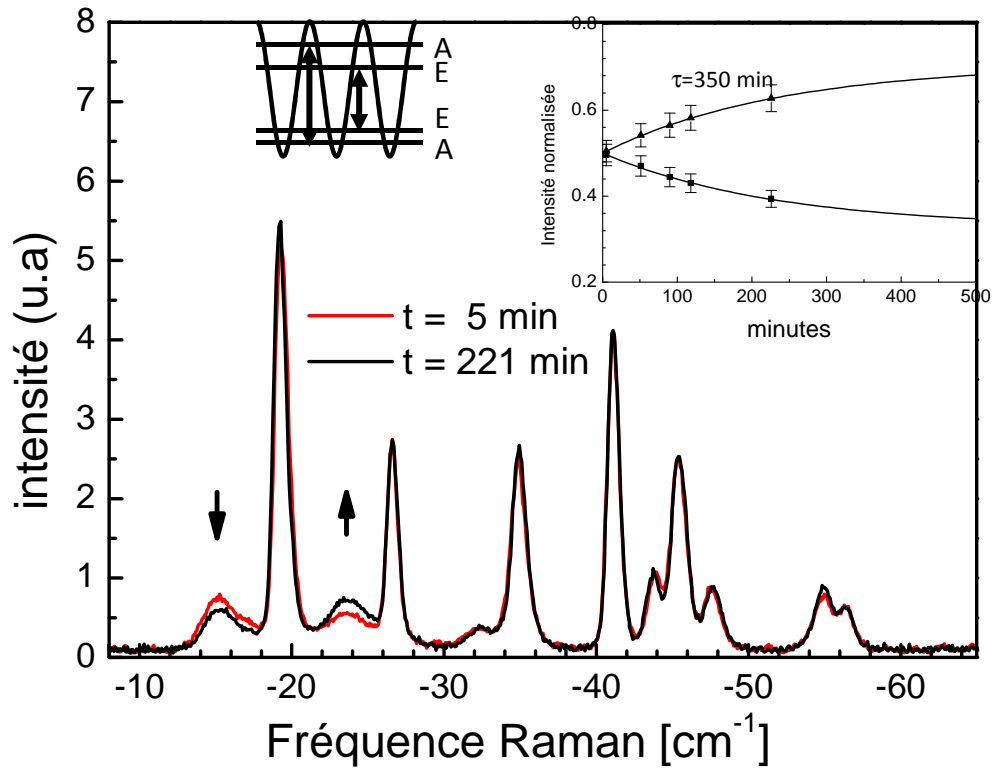


FIG. 2.1: Spectres Raman du Dibromomésylène à 4.2 K, au cours du dépeuplement du niveau E au profit du niveau A. Les deux raies A-A et E-E sont clairement identifiées, et le temps caractéristique de conversion de spin est mesuré : 350 minutes. *D'après Plazanet et. al [15].*

2.2 N-méthyl acétamide

La molécule de N-méthyl acétamide (NMA) est un des plus petits peptides, fournissant un modèle pour les systèmes peptidiques. Le cristal de NMA est tenu par liaisons de Van der Waals ainsi que par un réseau de liaisons hydrogènes entre l'oxygène d'une molécule et l'azote de sa voisine, formant ainsi de longues chaînes de long de l'axe \vec{a} du cristal. NMA a fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques, et est apparu comme particulièrement intéressant suite à une (sur)interprétation de son spectre vibrationnel, attribuant au mode d'étirement N-H une fréquence de 1570 cm^{-1} [16]. Cette attribution impliquait un caractère ionique de la liaison N..H..O plutôt que covalent N-H..O, et offrait de larges perspectives d'interprétation de la dynamique de protons dans les systèmes biologiques. Quelques années plus tard, la combinaison de données structurales à basse température, spectre INS et simulation DFT de la dynamique vibrationnelle a permis de calculer la dynamique vibrationnelle et de comparer le spectre calculé au spectre mesuré [17]. Les résultats sont représentés figure 2.2 pour différents isomères de la molécule : $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, $\text{CD}_3\text{CONHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CONHCD}_3$. La deutération successive des groupements méthyle permet de mettre en évidence les modes impliquant les hydrogènes restants. L'accord entre le spectre calculé et mesuré est suffisant pour attribuer les modes (par inspection des vecteurs propres du calcul) sans affinement. L'étirement N-H se trouve, comme attendu, à 3200 cm^{-1} .

2.3 Acide benzoïque

L'acide benzoïque, comme beaucoup d'autres acides carboxyliques, forme dans le cristal des dimères symétriques reliés par deux liaisons hydrogène (figure 2.3). Deux tautomères existent, indiscernables pour le dimère libre mais non en phase cristalline, qui s'interconvertissent par un transfert concerté des deux protons acide. Le transfert peut être thermiquement activé, ou s'effectuer par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. La longueur et la force des liaisons hydrogènes de ce dimère, ainsi que la réorganisation du squelette moléculaire et de l'environnement lors du transfert de protons, sont caractéristiques de nombreux systèmes à liaisons hydrogène, rendant le système modèle pour l'étude du transfert de proton. Le réarrangement du squelette implique que le chemin le long duquel s'effectue le transfert de proton est complexe, et est décrit par une SEP multidimensionnelle. Il a en effet été montré [18] que le transfert de protons est fortement favorisé pour une énergie d'activation de l'ordre de 125 cm^{-1} . Cette énergie d'activation est identifiée avec l'état excité de modes vibrationnels comme les modes d'étirement et de balancement (rocking) inter-monomère. Ces considérations ont motivé l'étude des dynamiques vibrationnelles, en particulier celles de basse fréquence. La structure cristalline

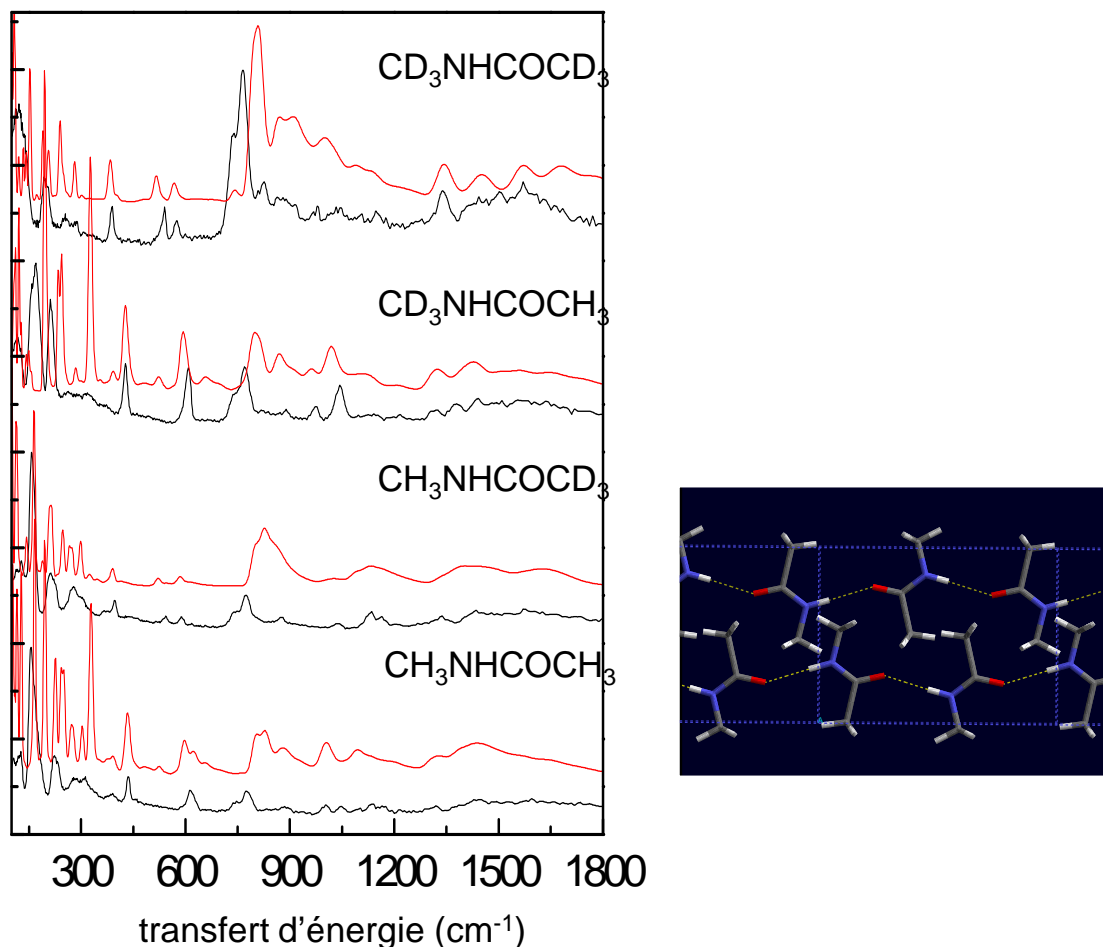
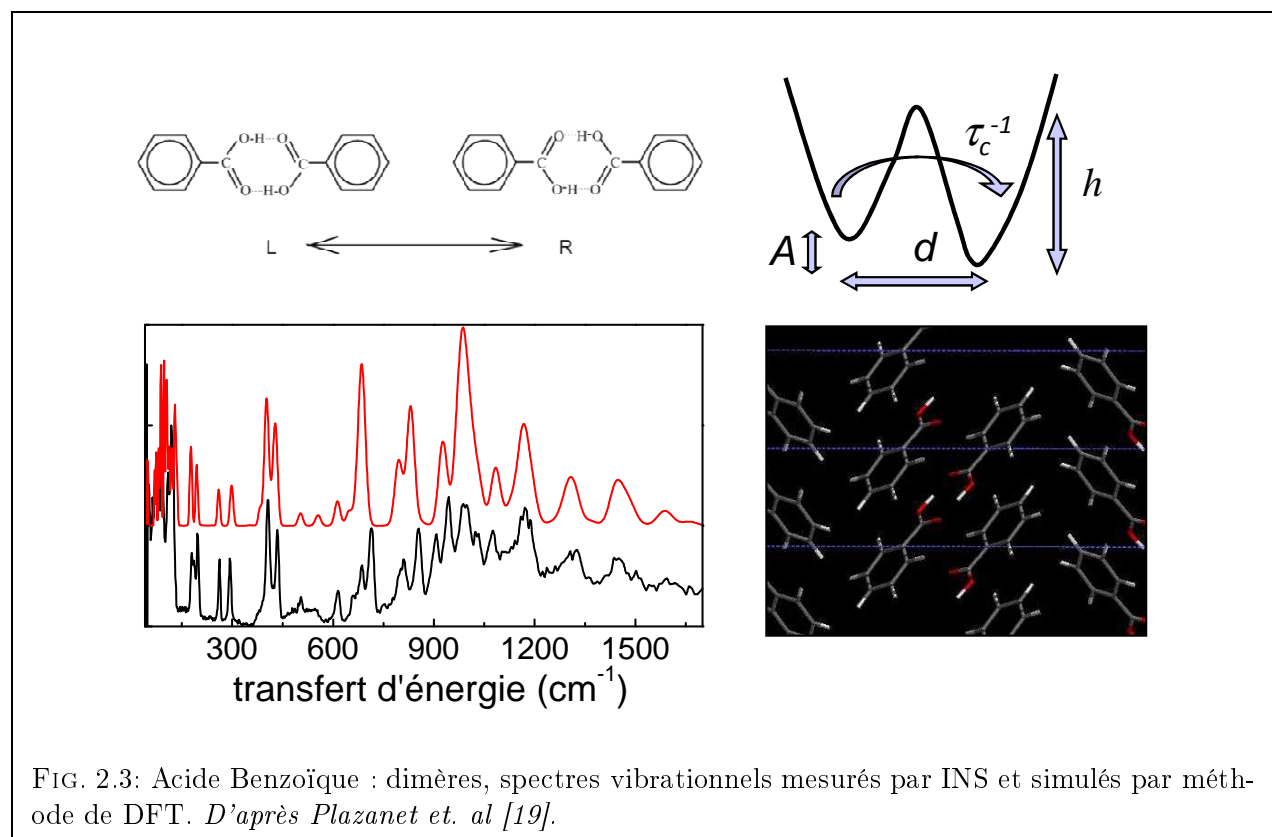


FIG. 2.2: N-méthylacétamide : molécule et liaisons hydrogènes dans le crystal, spectres vibrationnels mesurés par INS et simulés par méthode de DFT. D'après *Kearley et. al [17]*.

basse température, bien connue, a servi de point de départ au calcul des modes normaux dans l'approximation harmonique, par méthode de DFT, puis à la simulation du spectre INS. La comparaison du spectre calculé et mesuré est présentée sur la figure 2.3, montrant un excellent accord entre les deux techniques, et permettant une attribution des modes sans ambiguïté ni ajustement de paramètres. On trouve en effet les vibrations inter-monomères entre 129 et 136 cm^{-1} , en très bon accord avec l'énergie d'activation mesurée précédemment [19]. Le plus important désaccord entre calcul et expérience est encore une fois lié au mode d'agitation hors-plan de la liaison $O-H$. Le calcul de l'énergie potentielle lors d'un déplacement suffisamment grand du proton $O-H$ dans les trois directions de l'espace permet de caractériser l'erreur commise par l'approximation harmonique dans le calcul de la fréquence vibrationnelle. Cependant, la différence de fréquence introduite par l'anharmonicité explique seulement 1/3 du désaccord entre calcul et expérience, la plus grande source d'erreur restant liée à la longueur de la liaison hydrogène $O-H \cdots O$.

Un calcul sur une large maille, (2,2,1), a permis de déterminer la dispersion des modes optiques [20]. Dans la région des basses fréquences, c'est le pliage (bending) hors-plan des groupements carboxyle qui présente la plus forte dispersion, soit environ 15 cm^{-1} autour de 170 cm^{-1} . Ce calcul est en très bon accord avec les données expérimentales de INS mesurées à haute résolution. Une forte dispersion, autour de 55 cm^{-1} , est prédite pour le mode d'élongation de la liaison OH. Cependant, il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de la mesurer expérimentalement : par INS, l'intensité est trop faible et la résolution trop basse. De même par IXS, l'intensité, issue essentiellement du mouvement des protons, est trop faible [21].



2.4 Kevlar

Le troisième exemple présenté est celui du Poly(p-phenylene terephthalamide) ou Kevlar, un polymère partiellement (50 à 80%) cristallin. Les liaisons hydrogène transversales aux chaînes poly-phenylène lient les groupements peptidiques voisins, le tout formant des feuillets bi-dimensionnels (chaînes polymères dans une direction, liaisons hydrogène dans l'autre) dont la structure est analogue à celle des feuillets β présents dans les protéines.

Malgré la haute cristallinité du polymère, la faible dimension des cristallites rend la résolution de la structure difficile, et certains aspects ne sont pas élucidés. En particulier, les différentes techniques de diffraction utilisées donnent chacune une orientation différente des groupements phényle par rapport aux groupements amide, le long d'une chaîne ou par rapport à la chaîne voisine. La spectroscopie vibrationnelle, sensible à la structure moléculaire et à l'environnement, peut apporter des informations complémentaires. Dans un tel cas, où les bandes vibrationnelles sont fortement élargies par les effets de surface de cristallites et les zone amorphes, il est difficile d'analyser les spectre IR ou Raman. L'aide des simulations est donc indispensable, et la diffusion inélastique de neutrons est particulièrement utile grâce à la simplicité de sa modélisation. Une fois la méthode de calcul testée et validée sur le monomère cristallin, le benzanilide, les spectres vibrationnels de différentes structures, proposées comme structure du Kevlar, ont été calculés et comparés aux spectres vibrationnels expérimentaux. Les résultats sont présentés sur la figure 2.4, portant un clair argument en faveur de la structure, proposée par Lui et al [22] qui donne le meilleur accord entre calcul et expérience [23].

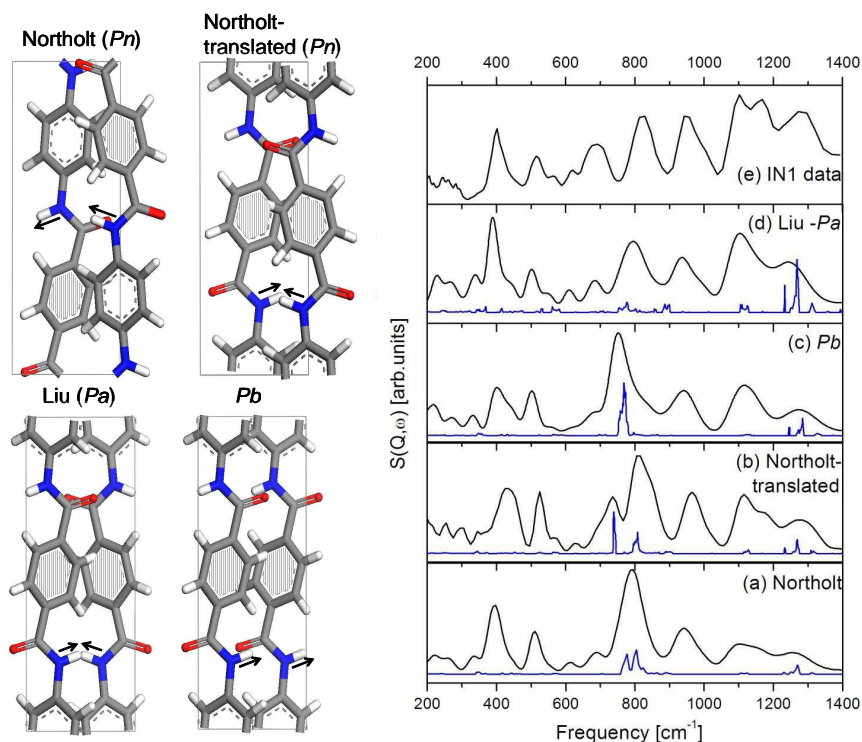


FIG. 2.4: Poly(p-phenylene terephthalamide) ou Kevlar : diverses structures cristallines proposées et spectres vibrationnels calculés à partir de chacune d'elles. Le meilleur accord entre les données expérimentales et simulées sont en faveur de la structure proposée par Lui. *D'après Plazanet et al [23].*

2.5 Metal-Organic Framework

Depuis une dizaine d'années, les matériaux alliant groupements métalliques et ligands organiques ont été synthétisés et sont généralement désignés par l'acronyme MOF, pour Metal Organic Framework [24, 25]. Ces matériaux poreux sont similaires à des zéolites, dont les dimensions des pores, accessibles à des molécules hôtes, peuvent être modifiées à volonté par le choix des composants. Les propriétés macroscopiques (élasticité, point de fusion etc.) peuvent être aussi contrôlées par l'hybridation organique/inorganique. Les applications potentielles de ces matériaux en vue de stockage d'hydrogène, purification ou séparation de gaz etc. sont nombreuses. Le MIL-53(Cr) est un matériau synthétisé par l'Institut Lavoisier (d'où le nom MIL), et appartient plus précisément à la famille des métaux-dicarboxylates. Les chaînes formées d'octaèdres métalliques sont liées dans les deux autres dimensions par des ions téréphthalates pour donner des matériaux dont les dimensions transversales des canaux sont d'environ 15 à 20 Å, selon la configuration [26]. Selon la température ou le gaz adsorbé à l'intérieur des pores, le matériau présente une transition de phase entre deux configuration de pores, ouverts ou fermés (LP - Large Pores ou NP- Narrow Pores) [26, 27]. Aucun mécanisme n'a encore été proposé pour expliquer la transition LP-NP, en absence de gaz adsorbé. Il a été remarqué plusieurs changements dans le spectre vibrationnel au cours de la transition, notamment en dessous de 50 meV. Nous avons donc cherché une attribution complète des modes vibrationnels dans les phases NP et LP afin d'identifier les modes qui pourraient jouer un rôle dans la transition de phase. Le spectre vibrationnel à basse température a été mesuré sur la structure NP par INS (IN1-BeF), ainsi que la densité d'états à basse fréquence sur la structure LP. Suite à de nombreuses difficultés rencontrées dans le calcul, en particulier la présence de modes négatifs liés à la libration du cycle, la nécessité de prendre en compte la polarisation magnétique dans le calcul d'énergie..., seule une attribution préliminaire a pu être proposée. Les spectres mesurés et calculés sont présentés sur la figure 2.5. La libration du phénylène apparaît effectivement à 3.9 meV et donne lieu au premier pic intense de la densité d'états vibrationnelle mesurée dans la phase LP (spectre IN5), le pic le plus intense autour de 18 meV provenant de l'agitation (wagging) des O-H. Il est intéressant de noter que parmi les modes négatifs sortant des différents calculs, on retrouve toujours des modes de respiration des pores couplés à la libration du cycle.

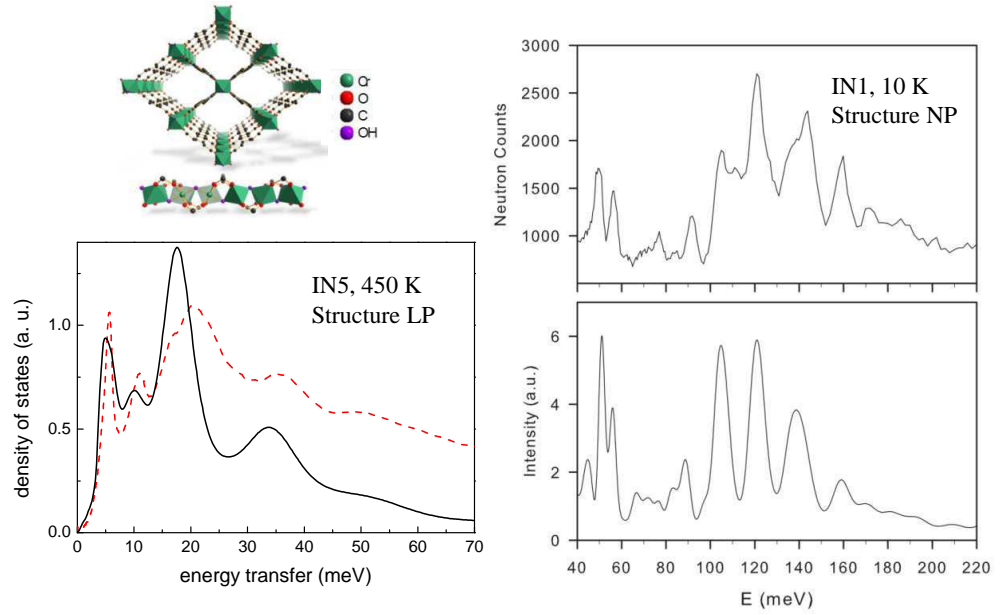


FIG. 2.5: Structure cristalline et spectres vibrationnels du MIL-53 (Cr) mesuré sur IN5 à 450 K et sur IN1 (ILL) à 10 K. Les spectres simulés sont calculés à partir d'un calcul de modes normaux par DFT incluant la polarisation des spins (collinéaires) et sur une maille doublée dans le sens de la longueur des pores. 450 K : spectre mesuré en rouge, calculé en noir ; 10 K : spectre mesuré en haut, calculé en bas. *D'après Kolokolov et. al [27].*

Chapitre 3

Systèmes Désordonnés

3.1 Décaline : un verre fragile

Les liquides organiques, comme les autres, forment un verre si la cristallisation est évitée. Le processus de vitrification est plus ou moins facile, la vitesse de refroidissement doit être plus ou moins rapide afin d'atteindre l'état vitreux. Le glycérol, par exemple, est extrêmement difficile à cristalliser, alors que le verre de décaline s'obtient uniquement en plongeant l'échantillon dans l'azote liquide.

Les verres, et la transition vitreuse, sont l'objet, depuis plusieurs décennies, de multiples études, pour plusieurs raisons. D'un point de vue expérimental, de nombreux systèmes (inorganiques, polymères...), présentent des caractéristiques communes donnant l'idée d'un comportement universel [28]. Parmi ces caractéristiques, celle la plus liée à nos préoccupations est l'excès de mode ou "pic boson" dans la densité d'états, directement lié à l'anomalie de la capacité calorifique à basse température. D'un point de vue théorique, la description d'une variation de plus de dix ordres de grandeur de la viscosité d'un milieu sans changement structural (remarqué) reste toujours un défi.

Les études de spectroscopie vibrationnelle sont plutôt orientées vers les basses fréquences, région plus sensible aux interactions intermoléculaires et donc au désordre structural du verre. Le pic boson, dont le nom provient de la dépendance de son intensité en fonction de la température (statistique de Bose), est présent dans tous les systèmes vitreux (ou désordonnés), entre 2 et 4 meV environ. Sa largeur est d'environ 1 à 2 meV, et son origine a donné lieu à d'innombrables débats : interactions entre modes acoustiques et modes localisés de basse fréquence [29], vibrations caractéristiques de clusters d'échelles nanométriques liés aux inhomogénéités spatiales [30], désordre structural donnant lieu à une dispersion des constantes de force de modes vibrationnels localisés [31]... A la fin des années 90, l'avènement de la diffusion inélastique des rayons-X a apporté des éléments supplémentaires en permettant de mesurer les excitations collectives à des transferts de moment, Q , de l'ordre de $1 - 10 \text{ nm}^{-1}$, c'est à dire sur des longueurs caractéristiques de plusieurs nanomètres, plus

grandes que les longueurs caractérisant le désordre structural. Il semblerait que les excitations du type acoustique (acoustic-like) cessent de se propager aux énergies correspondantes à ces distances nanométriques ($\hbar\omega = cQ$), montrant la longueur caractéristique en dessous de laquelle le modèle du continuum de Debye, pour la propagation d'ondes acoustiques dans un verre, n'est plus valable [32]. Des évidences de l'invalidité du modèle de Debye ont été montrées à des longueurs similaires, pour le glycérol et pour la silice densifiée.

La classification phénoménologique des liquides vitrifiants la plus pertinente est établie selon le paramètre de *fragilité* m , souvent défini par la relation suivante [33] :

$$m = \left(\frac{\partial \log(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g}$$

qui quantifie la déviation du comportement de la viscosité en fonction de la température par rapport à un comportement d'Arrhénius. Pour ce dernier, la viscosité est reliée à une barrière d'énergie unique sur toute la gamme de température sur laquelle se déroule la transition vitreuse. Elle permet une classification de composés formant des verres de toutes sortes, de la silice aux polymères [33]. m varie de 25 (silice) à environ 250 (polymères) : les liquides les plus fragiles sont les plus éloignés du comportement d'Arrhénius, et subissent une transition vitreuse très abrupte avec la température. Ces différents comportements sont illustrés sur la figure 3.1.

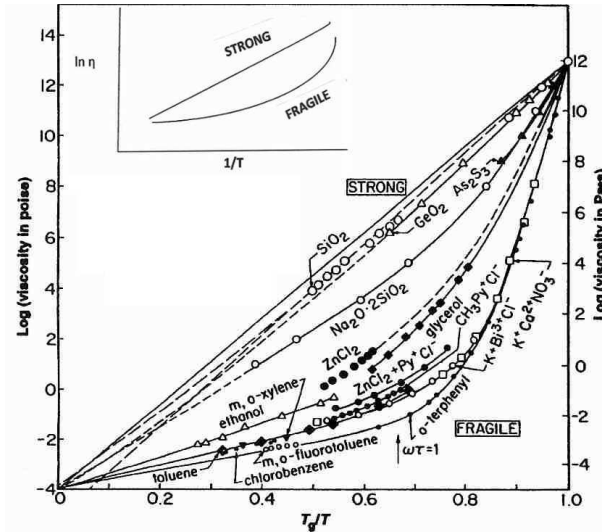


FIG. 3.1: Représentation de la viscosité en fonction de T_g/T pour différents liquides vitrifiants. La représentation permet une estimation visuelle de la fragilité du système. D'après [33].

De récentes études ont cherché à établir une relation entre la fragilité d'un composé et les dynamiques rapides (vibrationnelles) à basse température : lien entre fragilité et facteur

de non-ergodicité (c'est à dire $f(Q \rightarrow 0, T)$, grosso modo la perte d'intensité du facteur de structure dûe au dégel du système avec l'augmentation de la température)[34], entre fragilité et amplitude du pic boson [35], fragilité et atténuation du mode acoustique longitudinal [36] ... une étude numérique s'est directement penchée sur l'influence de la forme du potentiel (mélange binaire de Lennard Jones : anharmonicité, couplage intermoléculaire) sur la fragilité [37]. Les résultats souffrent cependant d'un manque de précision dans les données expérimentales, dans l'analyse ou dans le nombre de systèmes étudiés pour apporter des éléments satisfaisants.

Dans ce contexte, la Décaline présente un fort intérêt : il s'agit du solvant organique (non polymère) dans lequel a été mesuré la plus grande valeur de la fragilité : $m = 147$ [38]. La Décaline possède plusieurs isomères, principalement deux isomères cis et trans, séparés par une barrière de potentiel ne permettant pas d'interconversion à température ambiante. Cette valeur de fragilité a été mesurée dans le mélange cis-trans, et semblerait varier avec le rapport cis/trans du mélange [39]. Il s'agirait donc d'un système chimiquement pur dans lequel on peut faire varier la fragilité. Des travaux plus récents montrent cependant que cet effet ne semble pas si important [40]. Nous nous sommes néanmoins intéressés à la dynamique vibrationnelle de la cis-Décaline pure [41]. La cis-Décaline existe aussi sous forme de deux isomères différents, image chirale l'une de l'autre, dont la barrière d'interconversion est de 15.5 KCal/Mol [42], permettant une faible interconversion à température ambiante et très probablement empêchant la cristallisation du composé. Sur la figure 3.2 est présenté la densité d'état du verre et du cristal, dans la région 5-27 meV, mesurées à 2 K et son évolution avec la température. On remarque sa forte évolution dès que la température augmente, même bien avant T_g (137 K). Sachant que T_g est définie comme la température à laquelle la viscosité atteint 10^{14} poises, le système est toujours complètement solide en dessous de T_g , mais très anharmonique. L'effet est encore plus marquant dans la région des basses fréquences et du pic boson (0.5-8 meV), présenté sur la même figure : niveau de la densité d'état plus haut dans le cristal que dans le verre, forte augmentation du niveau de diffusion avec la température. Enfin, la densité d'état du cristal, dans la même région, montre elle aussi une forte anharmonicité des vibrations (figure 3.2 c). Ces études appuient l'idée que l'anharmonicité des potentiels favorise une grande fragilité du verre, et que l'origine n'est pas propre au verre mais au système, puisque l'anharmonicité est aussi présente dans le cristal.

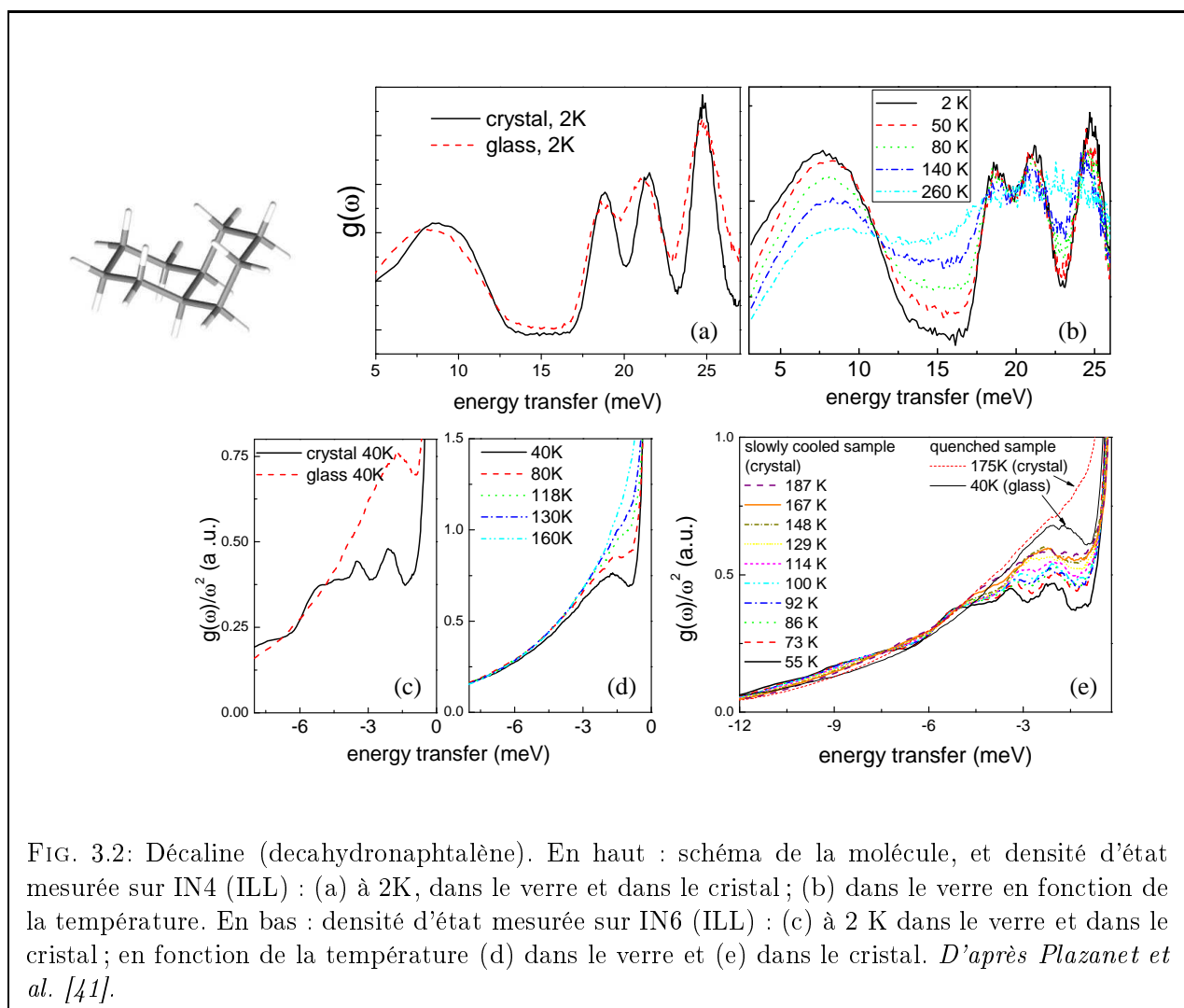


FIG. 3.2: Décaldène (decahydronaphtalène). En haut : schéma de la molécule, et densité d'état mesurée sur IN4 (ILL) : (a) à 2K, dans le verre et dans le cristal ; (b) dans le verre en fonction de la température. En bas : densité d'état mesurée sur IN6 (ILL) : (c) à 2 K dans le verre et dans le cristal ; en fonction de la température (d) dans le verre et (e) dans le cristal. *D'après Plazanet et al. [41]*.

3.2 Autoassemblage par liaisons hydrogène : solutions de α -cyclodextrine en 4-méthyl pyridine

De nombreux systèmes organiques “mous” présentent un diagramme de phase complexe, en particulier s'il s'agit de systèmes binaires et/ou formant des liaisons hydrogène. Un faible changement des potentiels intermoléculaires dû par exemple à une variation de température, de pH..., peut induire un changement de phase structural réversible. Celui-ci se traduit en un auto-assemblage des composantes en forme particulière : micro-cristallisation ou gélification, miscellisation, cristaux liquides... C'est par hasard que C. Floare, étudiant de doctorat, a fait chauffer une solution de α -cyclodextrine (α CD) en 4-méthyl pyridine (4MP) pour augmenter la solubilité, et a obtenu un solide blanc et mou. Nous avons ainsi étudié ce mélange pour sa transition inverse avec la température [43, 44, 45]. Une solution

d'environ 300 g/l, contenant quelques pour cent massique d'eau, solidifie autour de 60°C, et redevient liquide et transparente à température ambiante. Cette transition est attribuée à la chute de la solubilité de α CD en 4MP avec la température, particulièrement brutale autour de 75°C. L'inspection au microscope de ce solide blanc et mou montre la présence de cristallites baignées dans une phase liquide, comme le montre la photo de la figure 3.3.

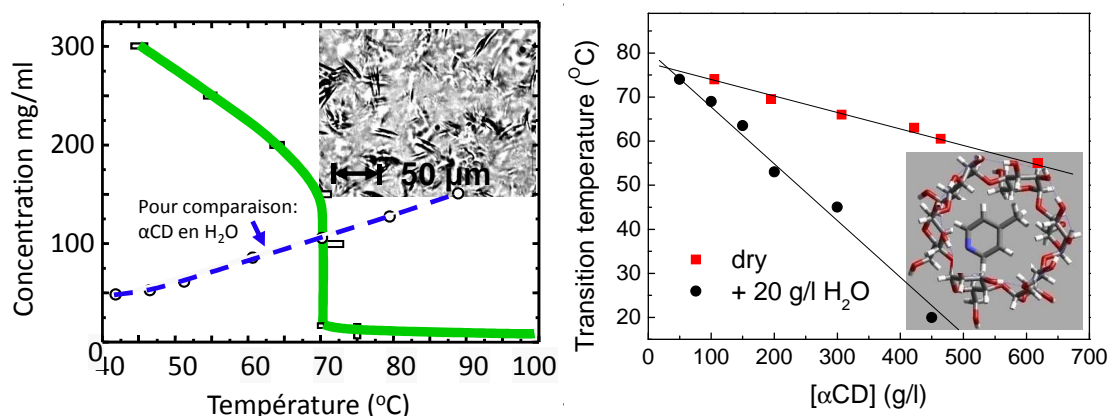


FIG. 3.3: α -cyclodextrine et 4-méthyl pyridine. Solide formé par une solution de 300 g/l, vu au microscope optique. Diagramme de phase [Température de transition, concentration] pour une solution contenant 20 g/l d'eau, et une solution sèche. D'après Plazanet et al. [43, 46].

Pour une concentration faible (< 150 g/l), la solution devient turbide, la fraction solide étant trop faible pour "bloquer" la totalité du liquide. La solubilité de l' α CD dans 4MP dépend fortement de la quantité d'eau présente dans la solution. Pour des quantités supérieures à quelques g/l, la solubilité à 20°C est inférieure à 400 g/l, concentration au delà de laquelle la transition a lieu à température ambiante ou en dessous. Pour les solutions ternaires α CD, 4MP et eau, la transition est du premier ordre, la cinétique est plus rapide que ce qui peut être observé visuellement, et la phase solide est cristalline. Nous avons mis en évidence quatre phases cristallines distinctes entre 40 et 100°C, toutes réversibles sauf celle de plus basse température, qui transite vers la seconde en expulsant une certaine quantité de solvant [44].

En prenant toutes les précautions nécessaires avec ces composés hygroscopiques, il est possible d'abaisser la quantité d'eau et d'augmenter la solubilité de α CD en 4MP à température ambiante jusqu'à presque 1000 g/l. Au delà de > 500 g/l, l'échantillon, considéré sec, porté à 50° reste transparent et homogène, alors que sa viscosité augmente de plusieurs ordres de grandeur. La cinétique de cette transition, qui a lieu en quelques heures à 48°C pour 600 g/l, dépend très fortement de la température. La diffraction des rayons-X montre une absence de changement structural entre le liquide et le solide de ce mélange binaire. Cette phase haute température est caractéristique d'un gel moléculaire.

L'origine microscopique de la transition est attribuée à une réorganisation de liaisons

hydrogène. Les cyclodextrines comportent 6 liaisons H intramoléculaires, qui peuvent se rompre en chauffant, permettant la formation de liaisons intermoléculaires. Si la viscosité de la solution est suffisamment faible, des cristallites de taille micrométriques réussissent à croître. En présence d'eau, on peut émettre l'hypothèse que les molécules d'eau forment des ponts intermédiaires favorisant la formation des liaisons intermoléculaires. A haute concentration, où la diffusion est limitée par une forte viscosité, des agrégats se forment mais ne peuvent croître et le système reste à l'état de gel. L'entropie apparemment perdue par l'organisation des agrégats ou des cristaux est compensée par une plus grande mobilité des molécules de solvants, libérées des interactions avec les α CD [45].

L'hypothèse de la réorganisation des liaisons hydrogène s'appuie entre autre sur des mesures spectroscopiques Infra-Rouge du spectre de vibration des modes d'étirement O-H mesuré dans la région de la première harmonique, autour de 6000 cm^{-1} . Les mesures ont été effectuées sur un échantillon sec à une concentration de 600 g/l, qui forme un solide homogène et transparent. Les spectres en fonction de la température sont présentés sur la figure 3.4. On y remarque un transfert d'intensité entre les bandes de plus basse fréquence au profit de fréquences plus hautes au cours de l'augmentation de température, signature de rupture de liaisons H intramoléculaires et formation de liaisons intermoléculaires ou de O-H libres. La liaison hydrogène intermoléculaire est en effet plus faible, car le proton est plus éloigné et sa force de rappel plus grande, ce qui implique une fréquence de vibration plus haute que celle de la liaison intramoléculaire. A température constante autour de 48°C , lors de la solidification lente, le spectre reste inchangé. Seul un fond montant au cours du temps est observé, plus fort à basse qu'à haute fréquence, issu de la diffusion de l'échantillon devenant légèrement turbide. Le réarrangement des liaisons hydrogène est donc instantané avec la température, la cinétique de la transition n'est due qu'à la lente organisation des agrégats.

3.3 Systèmes d'intérêt biologique

Les systèmes d'intérêt biologique, mis à part l'eau, sont généralement caractérisés par des tailles facilement supérieures à 100 nm, des nombres d'atomes plus grands que 10^4 , et des processus dynamiques pertinents pour la biologie caractérisés par des temps plus longs que la microseconde. Les vibrations moléculaires impliquant une dizaine d'atomes distants de quelques Angströms et de période de l'ordre de quelques femtosecondes semblent à première vue loin des processus essentiels des systèmes vivants. Cependant, la spectroscopie vibrationnelle trouve de nombreux intérêts dans ce domaine. Par exemple, les modes vibrationnels dont la fréquence dépend de la conformation apportent des informations structurales précises et complémentaires à la cristallographie ou à la RMN dont la résolution est parfois insuffisante. Mais aussi, les fluctuations rapides, à l'échelle des picosecondes ou moins, sont indispensables à la fonctionnalité des systèmes biologiques. Il

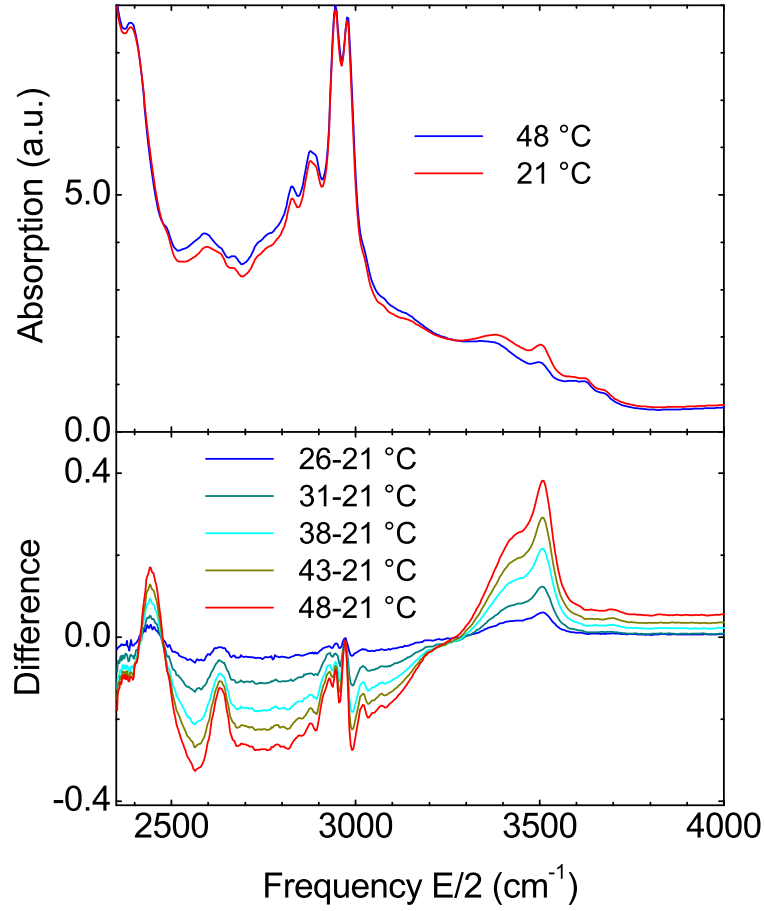


FIG. 3.4: Spectres IR mesurés dans la région de la première harmonique des OH stretch. On remarque le transfert d'intensité au cours de la variation de température (en bas), alors que le spectre reste inchangé au cours de la transition de phase (à température constante, en haut). *Plazanet et al. [46]*.

est en effet désormais clair que les différentes conformations (voisines) qu'adopte une protéine au cours du temps sont indispensables à son bon fonctionnement, et implique une flexibilité et une mobilité jusqu'aux plus petites échelles [47]. Enfin, certains processus biologiques ont lieu à l'échelle des picosecondes et n'impliquent que des dynamiques atomiques rapides. Un exemple bien connu est celui de la Bactériorhodopsine, agissant comme une pompe à protons pour convertir de l'énergie lumineuse en énergie chimique : au cours de son fonctionnement, l'absorption d'un photon "vert" par la protéine membranaire induit une isomérisation *cis/trans* du rétinale, en quelque centaines de femtosecondes. Le processus déclenche alors une série d'étapes, de quelques picosecondes à quelques millisecondes, qui conduisent finalement au transfert d'un proton du cytoplasme vers la matrice extracellulaire [48].

Il est évident que le spectre vibrationnel d'une protéine, composé de $3N-3$ modes, même sans parler de son solvant, paraît a priori plutôt congestionné. Il est donc particulièrement important de choisir la technique la plus adaptée à l'observation des modes vibrationnels que l'on souhaite caractériser : IR, FT-IR, Raman, Raman résonnant, statique ou résolu en temps, substitution isotopique pour déplacer certaines bandes...

Les techniques optiques, IR et Raman, ont trouvé de nombreuses applications dans l'élucidation de la structure de systèmes biologiques, grâce à la caractérisation de certaines bandes caractéristiques des nucléotides, des lipides ou des acides aminés dont la fréquence et l'élargissement dépendent de l'environnement. Par exemple, il est possible, en mesurant le spectre vibrationnel des bandes amides, liées aux étirements des groupements C=O, C-C, à l'agitation (wagging) du N-H..., de quantifier la proportion d'hélices α ou de feuillets β dans une protéine [49] ; ou encore de déterminer si l'ADN est dans sa forme structurale A, B ou Z en mesurant le spectre Raman [50]. Ces mêmes mesures, caractéristiques de l'état natif ou déplié d'une protéine, effectuées au cours du temps, peuvent permettre de déterminer les étapes successives du repliement/dépliement d'une protéine.

La spectroscopie IR-2D a désormais été largement utilisée dans les systèmes biologiques. En particulier, elle permet de mettre en évidence les couplages entre acides aminés, car les modes vibrationnels formant les bandes amides sont connus pour être délocalisés [51]. Plusieurs exemples peuvent être cités, comme celui du suivi de changements conformationnels dans le dépliement de la protéine ubiquitin : combinés avec la modélisation des interactions basée sur la structure cristalline, les spectres révèlent des états transitoires qui n'auraient pu être identifiés par spectroscopie IR classique [52].

Le spectre mesuré par INS ou IXS est lui aussi congestionné et nécessite des informations complémentaires pour en extraire des informations. Une étude des possibilités de la diffusion neutronique inélastique sur un système biologique modèle, la protéine *Ribonulcécasse A* peut être consultée dans la référence [53], donnant une bonne idée des spectres obtenus. La densité d'états est un continuum dans lequel on distingue éventuellement quelques caractéristiques liées à la dynamique de l'eau d'hydratation ou à celle des groupements méthyle. La dynamique de l'eau d'hydratation suscite aussi de nombreuses études, motivées par la nécessaire omniprésence de l'eau dans les systèmes biologiques, et la forte imbrication entre la dynamique des protéines et celle du solvant qui l'entourne, aussi appelé "slaving effect" [54]. La densité d'état de l'eau d'hydratation peut être interprétée comme un mélange de la densité d'état de la glace amorphe, haute et basse densité, reflétant les inhomogénéités (charge, densité de l'eau...) à la surface de la protéine [55]. Les modes collectifs, dont le rôle est supposé important dans le fonctionnement des protéines (transport, coopérativité...), sont aussi difficiles à isoler. Des mesures ont été faites dans des bicouches lipidiques, dans l'ADN ou dans l'eau d'hydratation d'une protéine [56, 57, 58, 59]. La région de dispersion s'étend vers les faibles transferts de moment, rendant les mesures difficiles. Les vitesses du

son, dans l'eau d'hydratation ou dans l'ADN, sont autour de 3000 m/s [58, 59], semblant peu dépendre du système étudié.

A défaut de pouvoir résoudre toutes les composantes du spectre vibrationnel, le scan élastique est un bon moyen d'avoir une idée de l'ensemble de la dynamique du système. L'intensité est dominée par la diffusion des protons, dont les mouvements suivent eux mêmes les mouvements des chaînes latérales auxquelles ils sont attachés, et rend compte des fluctuations thermiques sur l'échelle des picosecondes [60]. Elle est facilement reliée au déplacement carré moyen $\langle u^2 \rangle$ de l'ensemble des atomes. Cette technique, décrite dans la section expérimentale 1.2.1, a permis de mettre en évidence une transition dynamique, telle qu'elle est observée aussi dans les verres ou autre systèmes désordonnés [61, 62]. La transition la plus évidente a lieu autour de 220K dans la majorité des systèmes mesurés, et est attribuée à l'anharmonicité des modes vibrationnels de basse fréquence, excités par la température. Elle a été mise en relation avec l'activité de la protéine [63, 64]. Une autre transition, moins forte, autour de 100 K dans de nombreux systèmes, est attribuée au dégel des groupements méthyle [65, 66]. D'autres modes de grande amplitude peuvent ainsi contribuer à des ruptures de pente du $\langle u^2 \rangle$ en fonction de la température.

L'exemple de l'Actin illustre bien ce type d'études. L'Actin, qui est une protéine omniprésente dans les cellules musculaires, se trouve sous forme globulaire, G-Actin, ou polymérisée, F-Actin (pour Filamentous actin). La flexibilité des filaments d'Actin est une des principales propriétés du système, indispensable à son adaptation à différentes situations. Ses fluctuations, à toutes les échelles (spatiale et temporelle allant de pair), contribuent au résultat final. Ses fluctuations thermiques sur l'échelle des picosecondes sont effectivement différentes entre la G et F-Actin [67], et montrent des hétérogénéités dynamiques dans la G-Actin (figure 3.5). En confrontant les $\langle u^2 \rangle$ avec les facteurs thermiques mesurés par cristallographie dans la G-Actin, on peut identifier des régions de plus grande mobilité, situées à la surface de la protéine. Ce sont les boucles d'acides aminés impliqués dans la polymérisation de la protéine. Ces résultats sont illustrés par la figure 3.5.

La région des très basses fréquences, à moins de 200 cm^{-1} (région Terahertz), est particulièrement importante dans les systèmes biologiques. Plus les fréquences sont basses, plus les mouvements sont de grande amplitude et impliquent de larges groupes d'atomes et deviennent pertinents pour des systèmes de grande taille. C'est dans cette région que sont prédits les modes collectifs, conférant aux systèmes biologiques la coopérativité si recherchée qui leur permettrait leur efficacité particulière dans leur fonction biologique. Cependant, cette région, telle qu'elle est étudiée par les méthodes actuelles, est particulièrement dénuée de caractéristiques spectrales d'intérêt, et se présente comme une densité d'états ininterrompue et semblable dans tout système complexe et désordonné. Comme tous les systèmes désordonnés, les protéines présentent un pic boson (autour de 15-20 cm^{-1}), dont l'origine est probablement similaire à celui des verres.

Le calcul des modes normaux de vibration présente les mêmes difficultés que les mesures expérimentales : trop grand nombre de modes à analyser, simulations trop coûteuses et donc limitées à de petites protéines. L'analyse des modes normaux nécessite d'autres outils, comme la projection de la densité de modes sur certains axes caractéristiques du système (voir par exemple le travail de F. Merzel sur l'ADN [68]). Cependant, l'avantage des simulations numériques est de pouvoir simplifier le problème. Il a été montré que dans la région des basses fréquences ($< 20 \text{ cm}^{-1}$), un simple modèle élastique suffit, en première approximation, à reproduire la densité d'état [69] : les interactions entre atomes sont toutes modélisées par le même potentiel de Hooke, dont la constante de force associée vaut 3 kJ/mol . Un ou deux modes normaux, représentatifs de mouvements de domaines de la protéine, permettent de reproduire la plupart des mouvements "observés" en cristallographie, c'est à dire permettant de passer d'une configuration à une autre [70, 71]. Les acides aminés peuvent éventuellement être remplacés par des blocs. Le programme Elnémo [72] propose ainsi une interface permettant, à partir des structures cristallographiques, de calculer les modes normaux de plus basse fréquence d'une protéine.

Pour terminer sur une note expérimentale, on peut citer les mesures de dynamique basse fréquence par écho de spin de neutrons, une technique permettant d'atteindre des temps de relaxation de l'ordre de ≈ 500 nanosecondes. Une des premières études a concerné la dynamique de la protéine Taq polymérase en solution [73], mesurée sur une gamme de transferts de moment allant de 0.05 à 0.3 \AA^{-1} . Un coefficient de diffusion est extrait pour chaque valeur du transfert de moment Q . Dans ce système, on remarque que le coefficient de diffusion ne suit pas une variation monotone mais présente des oscillations en fonction de Q . Afin de reproduire ces variations, attribuées à la dynamique interne de la protéine, les auteurs font une analyse des modes normaux : en incluant les deux modes de plus basse fréquence, c'est-à-dire en "scindant" la protéine en trois domaines et en incluant les mouvements des domaines les uns par rapport aux autres dans le calcul du coefficient de diffusion, les oscillations observées sont bien reproduites.

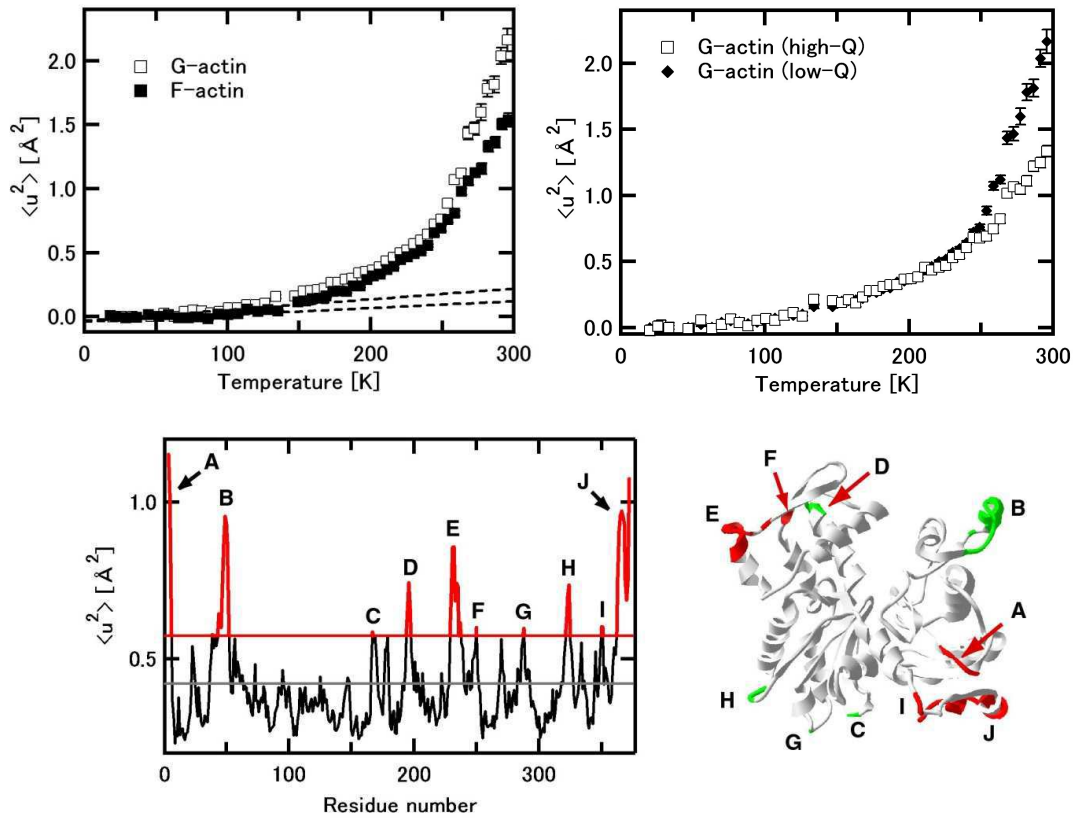


FIG. 3.5: Actin : (haut gauche) $\langle u^2 \rangle$ de F et G Actin en fonction de la température, mesurés sur IN16 à l'ILL. (haut droit) $\langle u^2 \rangle$ de G-actin calculés dans la région des grands et des petits Q, correspondant à des mouvements de plus petite amplitude et plus grande amplitude, respectivement. La différence de $\langle u^2 \rangle$ dans les deux régions montre une inhomogénéité dynamique. Les résultats, confrontés aux facteurs d'agitation thermique issus de la cristallographie (en bas), permettent d'attribuer les mouvements de plus grande amplitude aux boucles situées sur la surface, et colorées sur le schéma. D'après Fujiwara, Plazanet et al. [67].

Chapitre 4

Perspectives

Si le spectre vibrationnel d'une molécule de quelques dizaines d'atomes peut être prédit de manière presque fiable par méthode numérique, les temps caractéristiques de la relaxation vibrationnelle, et les mécanismes de transport d'énergie sont loin d'être entièrement établis.

La spectroscopie Infra-Rouge multidimensionnelle a ouvert de nombreuses possibilités, offrant une technique permettant de quantifier les couplages entre modes vibrationnels, et de suivre la relaxation d'un système à travers la Surface d'Energie Potentielle suite à une excitation vibrationnelle. En effet, on s'attend à ce que si les degrés de liberté d'un système sont couplés entre eux, l'énergie déposée dans un mode vibrationnel soit rapidement distribuée sur l'ensemble des modes, selon les lois de la thermodynamique statistique. La réactivité de la molécule est alors décrite dans le formalisme de RRKM (Rice, Ramsberger, Kassel and Marcus, [74]). Cependant, si l'énergie est déposée sur un temps très court devant la relaxation vibrationnelle, on peut échapper à cette description statistique et envisager de contrôler la relaxation vibrationnelle afin de changer la réactivité du système : une idée qui a motivé, depuis 30 ans, de nombreuses études, comme par exemple celles du domaine de la chimie sélective [75]. La relaxation vibrationnelle a fait l'objet de nombreux travaux, et se passe à différentes échelles de temps selon les systèmes, même si le plus souvent elle se déroule, comme dans les liquides moléculaires, sur l'échelle des picosecondes. La relaxation peut néanmoins s'étendre sur des échelles bien plus longues, atteignant les millisecondes dans des molécules isolées par une matrice, à basse température. Tous les temps intermédiaires sont possibles, comme par exemple, le mode à 604 cm^{-1} du benzène cristallin a une durée de vie étonnamment longue de 2.65 ns [76].

Le chemin de la relaxation est aussi difficile à prévoir. Un exemple de système dans lequel la relaxation est complexe est celui de certaines dendrimères[77], dans lequel l'énergie vibrationnelle est récoltée et couplée à des modes de grande amplitude. Le trans-L5AZO est constitué d'une molécule d'azobenzène située au centre des branches des dendrimères (composés aromatiques). Cette supramolécule a une forme sphérique, dont les branches

isolent le coeur des collisions thermiques avec le solvant. La molécule d'azobenzène subit une isomérisation cis-trans sous l'effet d'irradiation visible ou UV. Placée au coeur d'une telle coquille, l'isomérisation de la molécule est possible aussi par irradiation IR, à 1597 cm^{-1} . Cette énergie correspond à une énergie d'étirement C-C des cycles aromatiques. La collecte d'un nombre suffisant de photons IR le long des branches, et les couplages intramoléculaires apportent l'énergie suffisante à l'isomérisation du coeur de la molécule.

Ces nombreux travaux n'ont cependant pas résolu toutes les questions relatives à la relaxation vibrationnelle, en particulier aux chemins possibles de relaxation sur des temps très court. Les avancées technologiques des 10 dernières années, en terme d'impulsions laser ultra brèves, façonnage d'impulsion etc, ouvrent désormais de nouvelles voies d'exploration de ce phénomène.

Beaucoup d'études se tournent vers les protéines, représentant des systèmes de choix dans ce domaine : étant des assemblages moléculaires longuement affinés pour une fonctionnalité très précise, la relaxation vibrationnelle pourrait contribuer à la récolte d'énergie nécessaire à leur fonctionnement. Par exemple, il est désormais clair que les dynamiques de hautes fréquences jouent un rôle dans la fonctionnalité. L'hypothèse que les mécanismes allostériques dans les protéines utilisent les dynamiques de haute fréquences [78] se confirme au fur et à mesure que les études avancent [79] : expérimentales, numériques ou théoriques [80, 81]. Les études ne permettent cependant pas de discriminer entre un effet entropique lié au changement de fréquence/amplitude des fluctuations thermiques, ou à un couplage entre les modes basse fréquence du squelette et haute fréquence des chaînes latérales.

Un exemple de couplage entre modes de haute et basse fréquence est celui de *l'hypothèse* émise sur le fonctionnement complexe Myoglobine-CO. La Myoglobine contient en son coeur un groupement hème sur lequel peut s'adsorber un ligand : une molécule d'oxygène O_2 ou de monoxyde de carbone CO. Lorsque la liaison entre le ligand et le Fer du hème se casse, le hème subit une réorganisation structurale, qui entraîne l'excitation de certains modes vibrationnels, dont deux modes de respiration du hème, à 780 et 1363 cm^{-1} . En s'appuyant sur leurs mesures de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde, M.R. Armstrong et al. ont calculé la fréquence instantanée du mode à 780 cm^{-1} , et observé des modulations périodiques de la fréquence de ce mode, à une fréquence située autour de 50 cm^{-1} . Cette modulation pourrait permettre un couplage du mode vibrationnel à 780 cm^{-1} à des fluctuations des hélices E et F de la protéine, dont le mouvement permettrait de faciliter la sortie du ligand hors de la globine et ainsi de rendre plus efficace la protéine dans sa fonctionnalité [82].

Un autre aspect de la dynamique vibrationnelle est donné par l'exemple des solutions de α CD et 4MP, montrant que l'énergie vibrationnelle est une source d'entropie qui peut permettre des réorganisations conformationnelles d'un état initial vers un état dont l'ordre semble plus élevé, sans abaisser la température du système. Ce type de diagramme de phase en forme de boucle est rencontré dans de nombreux exemples de la matière complexe [83] :

région finie de non miscibilité de deux liquides [84], transition de phase inverse dans des systèmes colloïdaux [85], dénaturation froide des protéines [86]... tous ces systèmes sont en effets composés de macromolécules (ou assemblage supra-moléculaire) entourés de solvant, dont le potentiel d'interaction avec la macromolécule change avec une variable thermodynamique (température, pression...).

Mon projet de recherche se situe dans ce contexte. Je chercherai à établir la hiérarchie des dynamiques dans des systèmes complexes de la matière molle organique, en portant plus particulièrement attention aux hautes fréquences et aux dynamiques vibrationnelles, et leur couplage avec des modes de plus basse fréquence. Je chercherai à mettre en évidence la signature d'un chemin privilégié pour l'énergie vibrationnelle dans la Surface d'Energie Potentielle. Dans un premier temps, je propose d'étudier un système simple dans lesquels l'imbrication des processus dynamiques soit pertinente. Les systèmes autoassemblés, dans lesquels la balance des interactions intra et intermoléculaires est subtile, sont des systèmes dans lesquels la relaxation vibrationnelle pourrait conduire à des changements conformationnels importants, et favoriser ou défavoriser un auto-assemblage. Un gel physique autoassemblé de petites molécules organiques sera donc notre première préoccupation. Une fois la méthodologie établie, ces études pourront être poursuivies sur des systèmes d'intérêt biologique. Après la présentation des gels de petites molécules, les outils et les projets instrumentaux pour atteindre le but du projet seront décrits.

4.1 Processus dynamiques dans un gel physique

Les gélifiants de faible masse moléculaire, connus en anglais sous le nom de « low molecular mass organic gelators, LMMOG », sont une classe de petites molécules, de poids moléculaire inférieur à 3000 g/mol, formant, dans certains solvants, des gels physiques [87]. Un gel physique est réversible, et est caractérisé par des interactions faibles entre les molécules, souvent spécifiques comme des liaisons hydrogènes. Il a aussi été montré l'existence de gels tenus uniquement par des interactions de Van der Waals [88]. Par variation (généralement abaissement) de température ou de force ionique, le gélifiant, en proportion de l'ordre de 0.1 à 10% de poids moléculaire de la solution, s'auto-assemble pour former une structure unidimensionnelle, telle une cristallisation frustrée dans deux de ses dimensions. Cet arrangement, qui se déploie en volume, peut être caractérisé par une structure primaire (molécule), secondaire (agencement unidimensionnel) ou tertiaire : par effet de tension superficielle, la structure rigide forme un réseau tridimensionnel en piégeant le solvant pour former un corps macroscopiquement solide. Sa viscosité reste cependant plusieurs ordres de grandeur plus basse que celle d'un solide, et ces morphologies sont métastables vis-à-vis d'une cristallisation ou précipitation. Pour un même gélifiant, la formation du gel peut se faire dans différent solvants. Certains LMMOG sont même capables de gélifier aussi

bien des solvants polaires (eau, alcools) que non polaires (alcane, dérivés benzéniques). La forme adoptée par la structure rigide, tubes, rubans, plaquettes..., dépend alors du solvant piégé par le gélifiant. Bien que ces systèmes soient amplement étudiés d'un point de vue structural, le lien entre la structure adoptée en gel et la structure cristalline du gélifiant reste une question ouverte. L'étude des gels physiques suscite depuis une dizaine d'année un fort intérêt des scientifiques issus de différentes communautés (chimistes, physiciens, biologistes), tant d'un point de vue théorique [89, 90] qu'expérimental. Des simples molécules gélifiant tous types de solvants, aux molécules fonctionnalisées sur plusieurs sites, les applications de ces matériaux sont nombreuses, aussi bien en physico-chimie que dans le domaine de la biologie et médecine [91]. Cependant de nombreuses questions restent en suspens :

- *Visco-élasticité* : comment varient les propriétés visco-élastiques lors de la transition sol-gel ?
- *Dynamique du solvant* : quelle est la mobilité du solvant, de la couche de solvation autour des assemblages ? Est ce que le solvant a un comportement « confiné » ou « bulk » ? Comment le solvant influence t-il la structure adoptée par le gélifiant ?
- *Dynamique du gélifiant* : quelle est la mobilité des molécules dans le réseau rigide, quelle est la durée de vie des assemblages ? Est ce que la délocalisation des excitations (vibrationnelles, électroniques) le long du réseau rigide contribue à la formation/stabilité de la structure ?

Ces aspects rentrent en compte à plusieurs niveaux dans la compréhension des mécanismes nécessaires à l'utilisation de ces matériaux. La caractérisation des propriétés visco-élastiques durant la transition sol-gel, en plus d'être indispensable à l'ajustement des propriétés des matériaux (stabilité, élasticité etc.), apporte des informations sur le processus d'auto-assemblage. Les interactions avec le solvant favorisent la formation du réseau rigide, l'ensemble étant à l'équilibre thermodynamique. La durée de vie d'une molécule dans l'assemblage et la mobilité de la couche de solvation sont des données importantes concernant la stabilité du gel vis-à-vis d'un soudain collapse, ou lorsque l'on vise à utiliser ces matériaux comme matrice extracellulaire en biologie synthétique ou pour la délivrance de médicaments [92]. Enfin, les propriétés conductrices de nombre de ces gels ont été mises en évidence, d'où la possibilité de les utiliser comme fils moléculaires et le besoin de caractériser les excitons.

D'un point de vue plus fondamental, ces systèmes semblent des modèles pour l'étude de l'imbrication des dynamiques, à partir de la délocalisation spatiale des vibrations (phonons ou modes collectifs) sur l'échelle des 100-femtosecondes, jusqu'au processus de vieillissement sur des temps supérieurs à la seconde.

De nombreuses petites molécules ont désormais été classifiées comme gélifiant. Parmi les très nombreux exemples de gélifiant de faible masse moléculaire, notre choix s'est porté sur une famille de dérivés de méthyl 4,6-benzylidène - α monosaccharides qui a été pre-

mièrement caractérisée par S. Shinkai [93]. Ces molécules, représentées sur la figure 4.1, sont petites, compactes, faciles à synthétiser et forment des gels suffisamment transparents à la lumière visible pour permettre des mesures de spectroscopie optique.

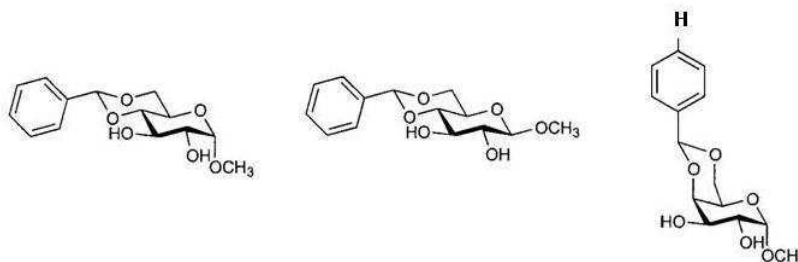


FIG. 4.1: Familles de dérivés de monosaccharides formant des gels physiques (LMMOG) : Methyl-4,6-O-benzylidene-α-D-glucopyranoside, Methyl-4,6-O-benzylidene-α-D-mannopyranoside et Methyl-4,6-O-benzylidene-α-D-galactopyranoside. Ces molécules forment des gels dans divers solvants organiques type toluène, CCl₄, n-octanol. Le dérivé du mannose gélifie aussi dans l'eau. *Reproduction de [93].*

4.2 Outils

D'un point de vue pratique, le projet peut se diviser en deux étapes. La première consiste à comprendre l'imbrication des dynamiques. Ceci nécessite l'usage de techniques complémentaires permettant la caractérisation du système sur l'ensemble de la gamme spatio-temporelle sur lesquelles les dynamiques sont pertinentes pour les propriétés du système. Pour cela, nous aurons recours à la complémentarité entre diffusion neutronique et spectroscopie optique.

4.2.1 Caractérisation des dynamiques de systèmes multi-échelles

Diffusion de neutrons. Par diffusion quasi-élastique de neutrons, en combinant des techniques de temps de vol, et rétrodiffusion, on mesure la diffusion incohérente (ou self particle diffusion) dans une fenêtre temporelle de $0.1 - 10^3$ picosecondes, qui peut être étendue à 10^5 ps en utilisant la technique d'écho de spin. Ce domaine temporel est typiquement celui de la mobilité du solvant, selon les conditions dans lesquelles il se trouve (confinement, température). Il est souvent possible de séparer plusieurs populations de solvant, de caractériser la couche de solvation, et de déterminer si le solvant a un comportement de "bulk" ou de solvant confiné [94]. En deutériant le réseau rigide, on s'affranchit de la diffusion incohérente et on mesure la diffusion cohérente, permettant de mettre en évidence

les fluctuations de densité dans le solvant [59] et les phonons dans les assemblages unidimensionnels [57]. De part les transferts de moment mis en jeu, il s'agit de modes à des fréquences de l'ordre du THz.

Spectroscopie optique. La spectroscopie optique apporte des informations complémentaires. Un choix judicieux des conditions expérimentales, système, concentration, épaisseur, est nécessaire afin d'avoir un échantillon transparent dans la gamme de longueur d'onde utilisée. Cette première étape réalisée, nous utiliserons essentiellement deux techniques pompe-sondes : l'absorption transitoire et les réseaux transitoires. Par technique d'absorption transitoire femtoseconde, nous pourrions caractériser les états électroniques et leur durée de vie, en phase liquide et en phase gel. Nous obtiendrons ainsi une estimation de la délocalisation des états électroniques dans l'assemblage. Une autre façon d'utiliser l'absorption transitoire est l'utilisation de l'impulsion de pompe pour porter, par chauffage laser, le système hors équilibre, et caractériser son retour à l'équilibre. En provoquant la dissolution de l'assemblage par échauffement, nous obtiendrons ainsi des informations sur les vitesses de formation, et les durées de vie d'une molécule au sein de l'assemblage avec une résolution temporelle sub-picoseconde.

La très haute sensibilité de la technique de réseaux transitoires permet de détecter de très faibles variations d'indices de réfraction du système, qui peuvent être induites soit par la formation des assemblages au cours du temps, ou par l'évolution des propriétés visco-élastiques du système.

En résumé, la technique consiste à faire interférer au niveau de l'échantillon une paire d'impulsions lumineuses de pompe, créant dans le système un réseau d'indices de réfraction lié aux variations de l'indice avec la température $(\partial n / \partial T)_\rho$, la densité $(\partial n / \partial \rho)_T$, ou éventuellement un changement de conformation moléculaire. Ce réseau, sondé par diffraction du faisceau de sonde, relaxe vers l'équilibre avec des temps caractéristiques liés à l'échantillon : relaxation structurale (relaxation α dans les verres [95], transition de phase [96], dépliage ou réorganisation d'une protéine [97] ou propagation de la chaleur dans le milieu (par l'intermédiaire de la constante de dilatation thermique). Une autre information apportée par cette technique est liée à la génération impulsionnelle d'ondes acoustiques longitudinales, dont on peut déterminer la période d'oscillation et l'amortissement dans le milieu (équivalent temporel de la spectroscopie Brillouin).

La figure 4.2 montre le montage expérimental, tel que nous sommes en train de le mettre en place au laboratoire. L'excitation est produite par une paire d'impulsions de 150 fs délivrées par un laser Ti :Sa (Coherent MIRA) fonctionnant à une cadence de 76 MHz. Afin d'élargir la fenêtre temporelle (temps entre deux impulsions de pompe), la cadence du laser peut être réduite grâce à la cellule Pockels, et être ajustée continuellement entre impulsion unique et 5000 kHz. La sonde est fournie par un laser continu monomode longitudinal (Cobolt-Samba) émettant une radiation à 532 nm (YAG doublé). Les deux faisceaux (pompe et sonde) sont recombinaés au niveau du miroir dichroïque, et divisés en

« paires » par l'optique diffractive (réseau de silice, d'un pas pouvant varier de 5 à 100 traits par mm) réalisée par nos soins. La configuration permet de superposer directement le faisceau diffracté avec le faisceau faisant acte de « champ local » permettant l'amplification par hétérodynage. Le signal est détecté sur une photodiode rapide et un oscilloscope LeCroy de bande passante 3.5 GHz.

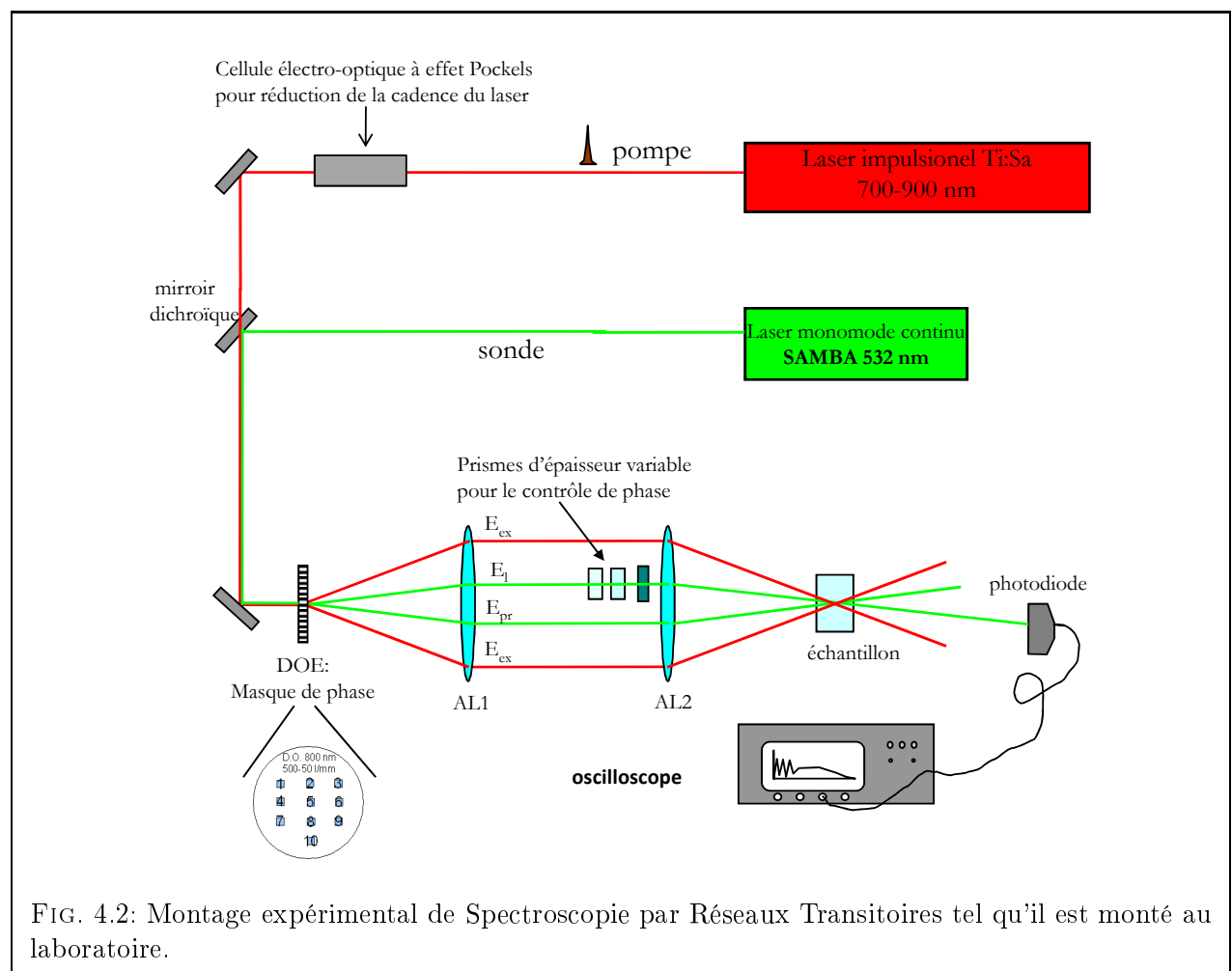
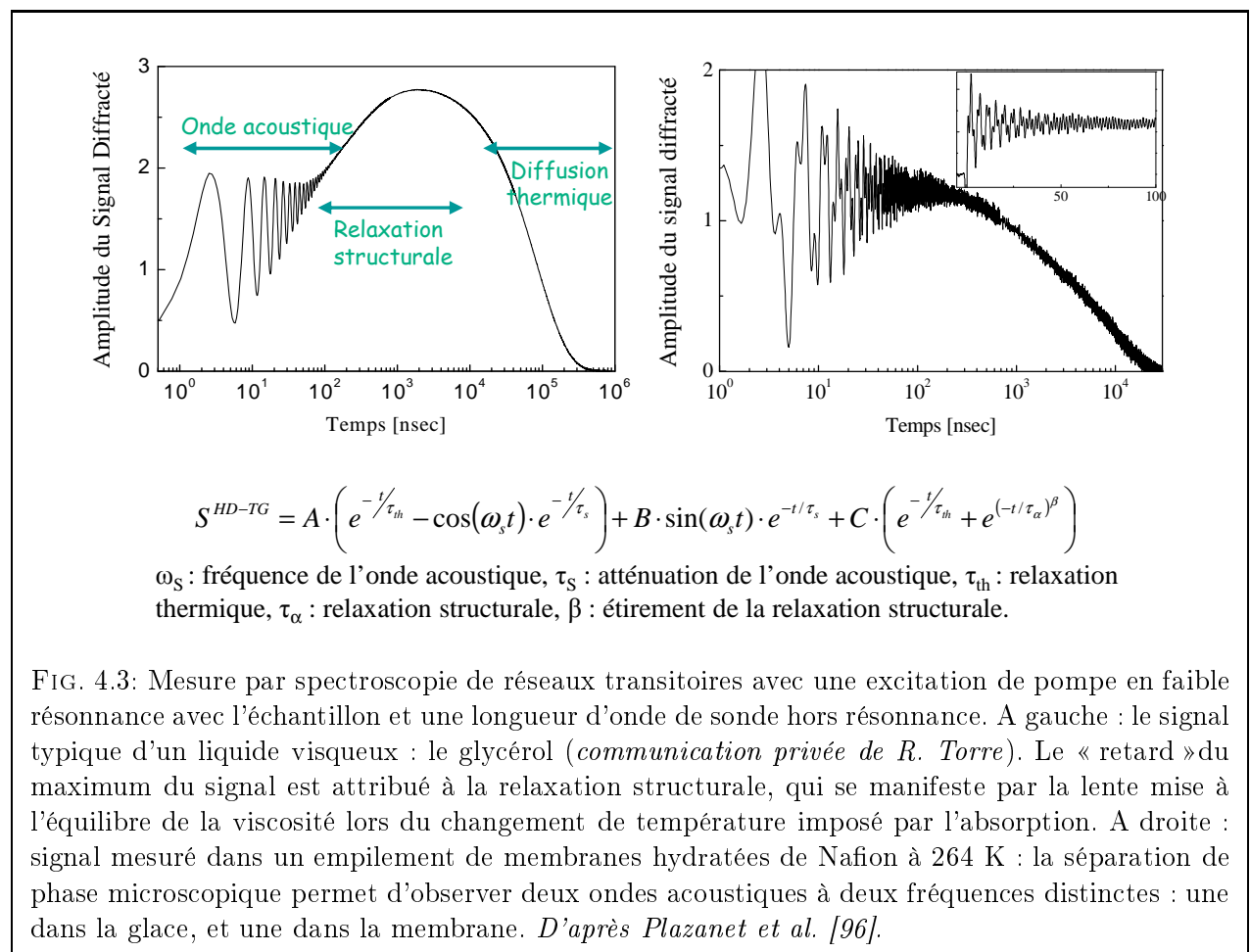


FIG. 4.2: Montage expérimental de Spectroscopie par Réseaux Transitoires tel qu'il est monté au laboratoire.

Sur la figure 4.3, un spectre typiquement obtenu en configuration « hors résonance » (pompe en faible résonance avec l'échantillon et sonde hors résonance) est présenté, ainsi que l'équation issue de l'hydrodynamique généralisée dans le cadre duquel est interprété le signal. Le signal mesuré donne une évaluation des paramètres suivants : densité, compressibilité (vitesse du son), viscosité (atténuation du son), conductivité thermique. Ces paramètres étant mesurés à une longueur d'onde de l'ordre du micron, les propriétés sont moyennées sur de telles distances. Des modèles permettent alors de distinguer la contribution de chaque partie et d'évaluer les interactions entre solvant et gélifiant. La gamme

temporelle sondée par cette technique s'étend de $\approx 0.1 - 10^3$ nanosecondes, une gamme de temps intermédiaire entre la rhéologie et la diffusion de neutrons.

La figure 4.4 montre au contraire un spectre obtenu « en résonnance » (pompe ET sonde) sur une solution de complexes Myoglobine-monoxide de carbone (Mb-CO) : dans ce cas, l'excitation de pompe photoinduit la rupture de la liaison Fe-CO, et l'intensité diffractée de la sonde permet de suivre la réorganisation structurale de la protéine durant la sortie du ligand CO hors de la protéine. Les mesures faites avec une sonde en résonnance avec l'échantillon sont clairement beaucoup plus difficiles à interpréter.



En complément, des mesures de rhéologie permettront de connaître le comportement des systèmes à des fréquences de l'ordre du Hz. Enfin, la modélisation numérique, du type dynamique moléculaire classique (all atoms ou coarse grained) aidera à l'interprétation des données, particulièrement celles issues de la diffusion neutronique.

4.2.2 Relaxation vibrationnelle

Dans la seconde étape, nous chercherons à comprendre la relaxation vibrationnelle, et nous nous efforcerons de trouver si des processus se déroulant sur l'échelle des pico/ nano secondes (ou plus lents !) peuvent être influencés par une excitation vibrationnelle sélective : ceci serait la preuve d'un chemin préférentiel dans la Surface d'Energie Potentielle pour la relaxation vibrationnelle.

Afin de caractériser au mieux les dynamiques vibrationnelles, nous mettrons en place un montage de type pompe-sonde dans l'Infra Rouge. En utilisant les principes de l'Infra-Rouge 2D, nous pourrions caractériser les couplages entre différents modes vibrationnels. Le choix de la source lumineuse est difficile si on veut atteindre les basses fréquences : il s'agit d'un compromis entre *intensité* (impulsions issues d'un laser *Ti : Sa* amplifié permettant de générer des impulsions courtes par différence de fréquence ou rectification optique, à des fréquences supérieures ou de l'ordre de 1000 cm^{-1}), et *basses fréquences*, région spectrale nécessitant l'utilisation d'« antennes TeraHz »[6]. Puis, afin d'exciter le système de façon sélective, nous utiliserons les techniques de façonnage d'impulsion, permettant de contrôler les phases relatives des différentes composantes spectrales d'une impulsion ou d'impulsions successives très rapprochées ($< \text{quelques ps}$). Afin d'en observer les conséquences sur la dynamique du système, l'originalité du montage résidera dans l'utilisation de cette excitation cohérente comme impulsion de pompe pour un montage de réseaux transitoires, qui permettra de caractériser le système sur l'échelle de la pico/nano seconde et plus. Nous pourrions ainsi regarder l'influence d'une excitation élaborée (simple impulsion ou suite d'impulsions particulières) sur la propagation d'un mode acoustique longitudinal, la diffusivité thermique ou l'assemblage d'un gel moléculaire... des processus qui sont liés, de près ou de loin, aux dynamiques vibrationnelles.

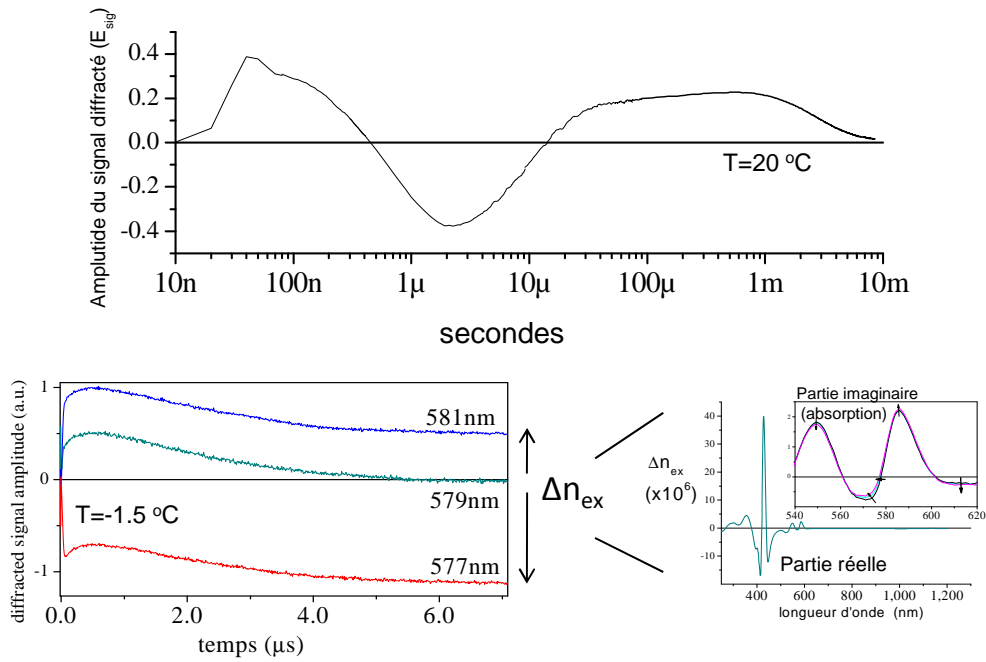


FIG. 4.4: Mesure par spectroscopie de réseaux transitoires sur la Myoglobine-CO. L'impulsion de pompe, 4 ns à 527 nm, photoinduit la rupture de la liaison Fe-CO. Le CO diffuse dans la cavité du hème pendant quelques picosecondes, puis sort de la protéine en 700 ns, diffuse en solution et se recombine en quelques millisecondes. Haut : mesures effectuées à température ambiante, avec un faisceau de sonde de longueur d'onde 1064 nm (hors résonnance). Les diverses étapes donnant lieu à des modifications de la partie réelle de l'indice de refraction produisent les variations du signal diffracté [97]. Bas : mesures effectuées à -1.5°C (température d'annulation du coefficient d'expansion thermique du buffer, permettant de s'affranchir de l'intensité liée au réseau thermique), avec un faisceau de sonde de longueur d'onde en résonnance avec la bande Q d'excitation électronique : alors qu'à cette température, le signal à $6\mu\text{s}$ devrait tomber à zéro, on mesure un offset qui dépend de la longueur d'onde. Cet offset suit la partie électronique de la partie réelle de l'indice de réfraction, calculé à partir du spectre d'absorption, comme indiqué sur la partie droite de la figure. D'après Ogilvie, Plazanet et al., [98].

Bibliographie

- [1] G. Socrates, *Infrared And Raman Characteristic Group Frequencies : Tables And Charts*, Wiley (2005).
- [2] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley.
- [3] F. Guillaume et M. Couzi, *Spectroscopie optique : les vibrations et les phonons*, EDP Sciences, coll. SFN 10 (2010) 467-485.
- [4] R.M. Hochstrasser, Special Issue : Multidimensional Ultrafast Spectroscopy, *Proc. Nat. Acad. Sci.* (2007), vol. 104, iss. 36.
- [5] S.-H. Shim and M.T. Zanni, How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer : 2D IR and Vis spectroscopies via pulse shaping, *PCCP* (2009), 11, 748-761.
- [6] J.-L. Coutaz, *Optronique TeraHerz*, ed. EDP Science, 2007.
- [7] L. Van Hove, *Phys. Rev.*, 95, 249 (1954).
- [8] High resolution inelastic X-ray scattering from thermal collective excitations, M. d'As tuto and M. Krisch, *EDP Sciences*, coll. SFN 10 (2010) 487-503.
- [9] S. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Clarendon Press (1984).
- [10] S. Clough, A. Heidemann, A.J. Horsewill, J.D. Lewis, M.N.J. Paley, The rate of thermally activated methyl group rotation in solids, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 15 (1982) 2495.
- [11] M. Plazanet, M.R. Johnson, A. Cousson, J. Meinnel, and H.P. Trommsdorff, Molecular deformations of halogeno-mesitylene in the crystal : structure, methyl group rotational tunnelling, and numerical modelling, *Chem. Phys.* 285, 2-3 (2002), 299-308.
- [12] O. Hernandez, A. Cousson, M. Plazanet, M. Nierlich and J. Meinnel, The low-temperature phase of 1,3-dibromo-2,4,6-trimethylbenzene : a single crystal neutron diffraction study at 120 and 14K, *Acta Cryst C* 59 (2003), o445-o450.
- [13] F. Fontaine-Vive, F. Merzel, M.R. Johnson and G.J. Kearley, Collagen and component polypeptides : Low frequency and amide vibrations, *Chem. Phys.* (2009) 355, 1441.

- [14] M. Prager and A. Heidemann, Rotational tunneling and neutron spectroscopy : A compilation, Chem. Rev. 97 (1997), 2933-2966.
- [15] M. Plazanet, M.A. Neumann, H.P. Trommsdorff, Methyl group rotational tunnelling in vibrational spectra of crystals at low temperatures, Chem. Phys. Lett. 320 (2000), 651-657.
- [16] G. J. Kearley, F. Fillaux, M.-H. Baron, S. Bennington, and J. Tomkinson, A New Look at Proton Transfer Dynamics Along the Hydrogen Bonds in Amides and Peptides, Science (1994), 264, 1285-1289.
- [17] G.J. Kearley, M.R. Johnson, M. Plazanet, E. Suart, Structure and vibrational dynamics of the strongly hydrogen-bonded model peptide : N-methyl acetamide, J. Chem. Phys. 115, 6 (2001), pp. 2614-2620.
- [18] M. Neumann, D.F. Brougham, C.J. McGloin, M.R. Johnson, A.J. Horsewill, H.P. Trommsdorff, Proton tunneling in benzoic acid crystals at intermediate temperatures : Nuclear magnetic resonance and neutron scattering studies, J. Chem. Phys. 109, 17 (1998), 7300-7311.
- [19] M. Plazanet, N. Fukushima, M.R. Johnson, A.J. Horsewill and H.P. Trommsdorff, The vibrational spectrum of crystalline benzoic acid : inelastic neutron scattering and DFT calculations, J. Chem. Phys. 115, 7 (2001), 3241-3248.
- [20] M.R. Johnson and H.P. Trommsdorff, Dispersion of vibrational modes in benzoic acid crystals, Chem. Phys. Lett. (2002), 364, 34.
- [21] M. Plazanet, A. Béraud, M.R. Johnson, M. Krisch and H.P. Trommsdorff, Probing vibrational excitations in molecular crystals by inelastic scattering : from neutrons to X-rays, Chem. Phys. 317/2-3 (2005), 153-158.
- [22] J. Liu, S.Z.D. Cheng, P.H. Geil, Polymer 8 (1996), 1413-1430.
- [23] M. Plazanet, F. Fontaine-Vive, K. H. Gardner, V. T. Forsyth, A. Ivanov, A. J. Ramirez-Cuesta and M. R. Johnson, Neutron vibrational spectroscopy gives new insights into the structure of poly (p-phenylene terephthalamide), a model β -sheet compound, JACS, 127 (2005), 6672-6678.
- [24] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, Nature 402 (1999), 276.
- [25] G. Férey, Hybrid porous solids : past, present, future, Chem. Soc. Rev. 37 (2008), 191.
- [26] Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III) - Based Solids : MIL-53 or $Cr(OH) \cdot \{O_2C - C_6H_4 - CO_2\} \cdot \{HO_2C - C_6H_4 - CO_2H\}_x \cdot H_2O_y$, C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogus, G. Marsolier, D. Lour and G. Férey, J. Am. Chem. Soc., 124 (45), 13519-13526 (2002).
- [27] D. I. Kolokolov, H. Jobic, A. G. Stepanov, M. Plazanet, M. Zbiri, J. Ollivier, V. Guillermin, T. Devic, C. Serre and G. Frey, Comparison of the dynamics of MIL-53(Cr)

- and MIL-47(V) frameworks using neutron scattering and DFT methods, Eur. J. Phys, in press.
- [28] W.A. Phillips, ed., Amorphous Solids : Low temperature physics, Springer-Verlag (1981).
 - [29] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, and H.R. Schober, Interaction of soft modes and sound waves in glasses, Phys. Rev. B 46(1992), 2798-2808.
 - [30] E. Duval, A. Boukenter, T. Achibat, Vibrational dynamics and the structure of glasses, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990), 10227-10234.
 - [31] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the “boson peak”, Phys. Rev. Lett. 81 (1998), 136-139.
 - [32] G. Monaco and V. M. Giordano, Breakdown of the Debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses, Proc. Nat. Acad. Sci. (2009) 106, 3659.
 - [33] C.A. Angell, Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit, J. Non-Cryst. Solids (1988) 102, 205
 - [34] T. Scopigno, G. Ruocco, F. Sette and G. Monaco, Is the Fragility of a Liquid Embedded in the Properties of Its Glass ?, Science (2003), 302, 849.
 - [35] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval, Low-Temperature Anomalies in Strong and Fragile Glass Formers, Phys. Rev. Lett. 78, 2405 (1997).
 - [36] L.E. Bove, C. Petrillo, A. Fontana and A. P. Sokolov, Damping of sound waves in the terahertz range and strength of the boson peak, J. Chem. Phys. (2008), 128, 184502.
 - [37] P. Bordat, F. Affouard, M. Descamps, K. L. Ngai, Does the Interaction Potential Determine Both the Fragility of a Liquid and the Vibrational Properties of Its Glassy State? Phys. Rev. Let. (2004) 93, 105502.
 - [38] K. Duvvuri and R. Richert, Dynamics of glass-forming liquids. VI. Dielectric relaxation study of neat decahydro-naphthalene, J. Chem. Phys., 2002, 117, 4414.
 - [39] L. M. Wang, C. A. Angell and R. Richert, J. Chem. Phys. 125, 074505 (2006).
 - [40] S. Eibl, M. Plazanet et al., Microscopic dynamics of a very fragile glass, article in preparation.
 - [41] M. Plazanet and H. Schober, Anharmonicity in a fragile glass-former probed by inelastic neutron scattering, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008), 5723-5729.
 - [42] C. Boeffel, Z. Luz et al., J. Am. Chem. Soc. 112, 7158-7163 (1990).
 - [43] M. Plazanet, C. Floare, M.R. Johnson, R. Schweins, and H.P. Trommsdorff, Freezing on heating of liquid solutions, J. Chem. Phys. 121, 11 (2004), 5031-5034.

- [44] M. Plazanet, M. Dean, M. Merlini, A. Hüller, H. Emerich, C. Meneghini, M. R. Johnson, and H. P. Trommsdorff, Crystallization on Heating and Complex Phase Behavior of α -Cyclodextrin Solutions, *J. Chem. Phys.*, 125, 154504 (2006).
- [45] M. Plazanet, M.R. Johnson, R. Schweins and H.P. Trommsdorff, Inverse freezing in α -cyclodextrin solutions probed by quasi elastic neutron scattering, *Chem. Phys.*, 331 (2006), 35-41.
- [46] M. Plazanet, P. Bartolini, C. Sangregorio, R. Torre and H.P. Trommsdorff, Inverse freezing in binary mixtures of α -Cyclodextrin and 4-methyl pyridine, *PCCP*, in press.
- [47] J.A. McCammon, and S.C. Harvey, Dynamics of proteins and nucleic acids, Cambridge University Press, New York (1987)
- [48] D. Oesterhelt, The structure and mechanism of the family of retinal proteins from halophilic archaea, *Curr. Op. Struct. Biol.* 8 (1998), 489-500.
- [49] F. Siebert, Infrared Spectroscopy Applied to Biochemical and Biological Problems, *Meth. in Enzym.* 246 (1995), 389.
- [50] W.L. Peticolas, Raman Spectroscopy of DNA and Proteins, *Meth. in Enzym.* 246 (1995), 389.
- [51] Y. S. Kim and R.M. Hochstrasser, Applications of 2D IR Spectroscopy to Peptides, Proteins, and Hydrogen-Bond Dynamics, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), 8231-8251.
- [52] H.S. Chung, M. Khalil, A.W. Smith, Z. Ganim and A. Tokmakoff, Conformational changes during the nanosecond- to-millisecond unfolding of ubiquitin, *PNAS* 102 (2005), 612-617.
- [53] K. Wood, C. Caronna, P. Fouquet, W. Haussler, F. Natali, J. Ollivier, A. Orecchini, M. Plazanet and G. Zaccai, A benchmark for protein dynamics : Ribonuclease A measured by neutron scattering in a large wavevector-energy transfer range, *Chem. Phys.*, 345 (2008), 305.
- [54] P.W. Fenimore, H. Frauenfelder, B.H. McMahon, F.G. Parak, Slaving : Solvent fluctuations dominate protein dynamics and functions, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 99 (2002), 16047.
- [55] A. Paciaroni, A. Orecchini, E. Cornicchi, M. Marconi, C. Petrillo, M. Haertlein, M. Moulin, H. Schober, M. Tarek, and F. Sacchetti, Fingerprints of Amorphous Icelike Behavior in the Vibrational Density of States of Protein Hydration Water, *Phys. Rev. Let.* 101 (2008), 148104.
- [56] S. H. Chen, C. Y. Liao, H. W. Huang, T. M. Weiss, M. C. Bellisent-Funel, and F. Sette, Collective Dynamics in Fully Hydrated Phospholipid Bilayers Studied by Inelastic X-Ray Scattering, *Phys. Rev. Let.* 86(2001), 740.
- [57] M. C. Rheinstadter, C. Ollinger, G. Fragneto, F. Demmel, and T. Salditt, Collective Dynamics of Lipid Membranes Studied by Inelastic Neutron Scattering, *Phys. Rev. Let.* 93 (2004), 108107.

- [58] M. Krisch, A. Mermet, H. Grimm, V. T. Forsyth, and A. Rupprecht, Phonon dispersion of oriented DNA by inelastic x-ray scattering, *Phys. Rev. E* 73 (2006), 061909.
- [59] A. Orecchini, A. Paciaroni, A. De Francesco, C. Petrillo, and F. Sacchetti, Collective Dynamics of Protein Hydration Water by Brillouin Neutron Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009), 4664.
- [60] J.C. Smith, Protein dynamics : comparison of simulations with inelastic neutron scattering experiments, *Q. Rev. Biophys.* 24 :227-291 (1991).
- [61] W. Doster, S. Cusack and W. Petry, Dynamical transition of myoglobin revealed by inelastic neutron scattering. *Nature.* 337 :754-756 (1989).
- [62] G. Zaccai, How soft is a protein? A protein dynamics force constant measured by neutron scattering, *Science* 288 :1604-1607 (2000).
- [63] R.M. Daniel, J.C. Smith, M. Ferrand, S. Héry, R. Dunn and J.L. Finney, Enzyme Activity below the Dynamical Transition at 220 K, *Biophys. J.* 75 (1998), 2504.
- [64] A.M. Stadler, I. Digel, J.P. Embs, T. Unruh, M. Tehei, G. Zaccai, G. Büldt, G.M. Artmann, From Powder to Solution : Hydration Dependence of Human Hemoglobin Dynamics Correlated to Body Temperature, *Biophys. J.* 96 (2009), 5073.
- [65] J.H. Roh, V.N. Novikov, R.B. Gregory, J.E. Curtis, Z. Chowdhuri, A.P. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 038101.
- [66] K. Wood, D.J. Tobias, B. Kessler, F. Gabel, D. Oesterhelt, F.A.A. Mulder, G. Zaccai and M. Weik, The Low-Temperature Inflection Observed in Neutron Scattering Measurements of Proteins Is Due to Methyl Rotation :Direct Evidence Using Isotope Labeling and Molecular Dynamics Simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 132(14), pp 4990-4991 (2010).
- [67] S. Fujiwara, M. Plazanet, F. Matsumoto, and T. Oda, Differences in internal dynamics of Actin under different structural states detected by neutron scattering, *Biophys. J.* 94 (2008), 4880 - 4889.
- [68] F. Merzel, F. Fontaine-Vive, M. R. Johnson, and G. J. Kearley, Atomistic model of DNA : Phonons and base-pair opening, *Phys. Rev. E* 76 (2007), 031917.
- [69] M.M. Tirion, Large Amplitude Elastic Motions in Proteins from a Single-Parameter, Atomic Analysis, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 1905.
- [70] F. Tama and Y.-H. Sanejouand, Conformational change of proteins arising from normal mode calculations, *Protein Eng.* 14 (2001), 1-6.
- [71] W. G. Krebs, V. Alexandrov, C.A. Wilson, N. Echols, H. Yu, and M. Gerstein, Normal Mode Analysis of Macromolecular Motions in a Database Framework : Developing Mode Concentration as a Useful Classifying Statistic, *Proteins*, 48 (2002), 682.

- [72] K. Suhre and Y.-H. Sanejouand, ElNemo : a normal mode web server for protein movement analysis and the generation of templates for molecular replacement, *Nuc. Acid Res.* 32(2004), W610.
- [73] Z. Bu, R. Biehl, M. Monkenbusch, D. Richter and D.J.E. Callaway, Coupled protein domain motion in Taq polymerase revealed by neutron spin-echo spectroscopy, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 102 (2005), 17646.
- [74] P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [75] A.H. Zewail, Laser selective chemistry- is it possible ?, *Physics Today*, nov. 1980.
- [76] T. J. Trout, S. Velsko, R. Bozio, P. L. Decola and Robin M. Hochstrasser, Nonlinear Raman study of line shapes and relaxation of vibrational states of isotopically pure and mixed crystals of benzene, *J. Chem. Phys.* 81 (1984), 4746 .
- [77] D-L. Jiang and T Aida, Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons, *Nature* 388 (1997), 454
- [78] A. Cooper and D. T. F. Dryden, Allostery without conformational change-A plausible model, *Eur. Biophys. J.* 11 (1984) 103.
- [79] D. Kern and E.R.P. Zuiderweg, The role of dynamics in allosteric regulation, *Cur. Op. Struc. Biol.* 13 (2003), 748-757.
- [80] R.J. Hawkins and T.C.B. McLeish, Coupling of Global and Local Vibrational Modes in Dynamic Allostery of Proteins, *Biophys. J.* 91 (2006), 2055-2062.
- [81] J. Ma and M. Karplus, The allosteric mechanism of the chaperonin GroEL : A dynamic analysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95 (1998), 8502-8507.
- [82] M.R. Armstrong, J.P. Ogilvie, M.L. Cowan, A.M. Nagy and R.J.D. Miller, Observation of the cascaded atomic-to-global length scales driving protein motion, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 100 (2003) 4990-4994.
- [83] N. Schupper and M.N. Schnerb, Inverse melting and inverse freezing : a spin model, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 046107.
- [84] T. Narayanan and A. Kumar, Reentrant phase transitions in multicomponent liquid mixtures, *Phys. Rep.*, 1994, 249, 135.
- [85] K.N. Pham, A.M. Puertas, J. Bergenholtz, S.U. Egelhaaf, A. Moussaïd, P.N. Pusey, A.B. Schofield, M.E. Cates, M. Fuchs and W.C.K. Poon, Multiple glassy states in a simple model system, *Science* 296 (2002), 104.
- [86] A. Zipp A and W. Kauzmann, Pressure Denaturation of Me tmyoglobin, *Biochemistry*, 12, (1973), 4217.
- [87] P. Terech and R.G. Weiss, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels, *Chem Rev.* 97 (1997), 3133-3159.

- [88] D.A. Abdallah and R.G. Weiss, n-Alkanes Gel n-Alkanes, *Langmuir* 16 (2000), 352-355.
- [89] J.F. Douglas, Theoretical Issues Relating to Thermal Reversible Gelation by Supramolecular Fiber Formation, *Langmuir* 25 (2009), 8385-8391
- [90] E. Zaccarelli, Colloidal Gels : equilibrium and non-equilibrium routes, *J. Phys. : Condens. Matter* 19 (2007) 323101.
- [91] B. Xu, Gels as Functional Nanomaterials for Biology and Medicine, B. Xu, *Langmuir* 25 (2009), 8375-8377.
- [92] C. Valery et al., Biomimetic organization : Octapeptide self-assembly into nanotubes of viral capsid-like dimension , *PNAS* 100 (2003), 10258.
- [93] O. Gronwald et S. Shinkai, Sugar-Integrated Gelators of Organic Solvents, *Chem. Eur. J* 7(2001), 4329.
- [94] F. Gabel and M.C. Bellissent-Funel, C-phycocyanin hydration water dynamics in the presence of trehalose : An incoherent elastic neutron scattering study at different energy resolutions, *Biophys. J.* 92(2007), 4054.
- [95] R. Torre, A. Taschin and M. Sampoli, Acoustic and relaxation processes in supercooled orthoterphenyl by optical-heterodyne transient grating experiment, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 061504.
- [96] M. Plazanet, P. Bartolini, R. Torre, C. Petrillo and F. Sacchetti, Structure and acoustic properties of hydrated Nafion membranes, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009), 10121.
- [97] G. Dadusc, J.P. Ogilvie, P. Schulenberg, U. Marvet and R.J.D. Miller, Diffractive optic-based heterodyne detected four wave mixing signals of protein motion : from « protein quake » to ligand escape, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 98 (2001) 6110-6115.
- [98] J. P. Ogilvie, M. Plazanet, G. Dadusc and R. J. D. Miller, The Dynamics of Ligand Escape in MbCO : Q-Band Transient Absorption and Four-Wave Mixing Studies, *J. Phys. Chem. B* 106, 40 (2002), 10460-10467.